الفصل الخامس : الميكانيك الموجي

نظرية بور رغم أهميتها بقيت عاجزة عن شرح بنية الذرات متعددة الإلكترونات ولهذا قُدمت نظرية أكثر شمولية تعتمد على مفاهيم جديدة للخواص الموجية للمادة . إن حركة الإلكترونات لا يمكن تحديدها بمدارات معينة و لكنها حركات معقدة يمكن توضيحها بالجمع بين الخواص الموجية للإلكترونات و حساب إحتمالات تواجده في هذه المدارات.

I. الإزدواجية موجة - جسيم : إستنتج لويس دوبروغلي Lois Debroglie فرضية مفادها الجمع بين المفهومين الموجي و الجسيمي للمادة كمايلي: (يحمل خواص الموجة كل دقيقة مادية عنصرية وكل جسيم مادي) و التي أدت إلى نشوء الميكانيك الموجي :

$$\left.\begin{array}{l} E = mC^2 \\ E = h\partial = \dfrac{hC}{\lambda} \end{array}\right\} \Rightarrow \quad mC^2 = \frac{hC}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{h}{mC}$$

عممت هذه الفرضية إلى كل دقيقة متحركة (يصاحب كل دقيقة كتلتها m و متحركة بسرعة v موجة يقال لها الموجة المواكبة (المصاحبة) للحركة) :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{P}$$

λ : طبيعة موجية

P : كمية الحركة : طبيعة جسيمية

يمكن أن تكون الدقيقة المتحركة مشحونة أو غير مشحونة : فوتون , بروتون , كرة طاولة , رصاصة أو كوكب .....

إذا ما أخضع الإلكترون إلى التسارع الناتج عن فرق في الجهد U فإن الموجة المواكبة هي :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = eU \quad \Rightarrow \quad m^2v^2 = 2m\,eU \quad \Rightarrow mv = \sqrt{2meU} = P$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

II. مبدأ عدم التأكد لهيزنبرغ : Heisenberg

لا يمكن تعيين وضع دقيقة و كمية حركتها في نفس الوقت و بنفس الدقة.

كما يمكن القول : نرتكب بالضرورة خطأ Δx في موضع الجسيم و يوافق هذا الخطأ $\Delta(mv)$ في كمية حركته.

الإثنين مرتبطين بعلاقة الإرتياب :

$$\Delta x.\Delta P_x \geq h$$

Δx : الإرتياب على الوضع حسب المحور x

ΔP_x : الإرتياب على كمية الحركة حسب المحور x

$\Delta\, v_x$: الإرتياب على السرعة حسب المحو x

$$\Delta P_x = \Delta(mv_x)$$
$$\Rightarrow \Delta x.\Delta(mv_x) \geq h$$
$$\Rightarrow \Delta x.(m\Delta v_x + v\Delta m) \geq h \;, \quad \Delta m = 0 \quad \Rightarrow v\Delta m = 0$$
$$\Rightarrow \Delta x.m\Delta v_x \geq h$$
$$\Rightarrow \quad \Delta x.\Delta v_x \geq \frac{h}{m} \qquad \Rightarrow \quad (\Delta x.\Delta v_x)^{\nearrow} \;, m_{\searrow} \quad , (h = \text{ثابت})$$

يكون الجداء $(\Delta x.\Delta v_x)$ أقصى عند m أدنى يعني : m = 9,1x10^{-31} Kg

نفرض أنه قد تم تحديد الموضع بكل الدقة المرجوة $(\Delta x \to 0)$ ⇐ الإرتياب Δv يكبر لأن :

$$\Delta v \geq \frac{h}{m\Delta x}$$

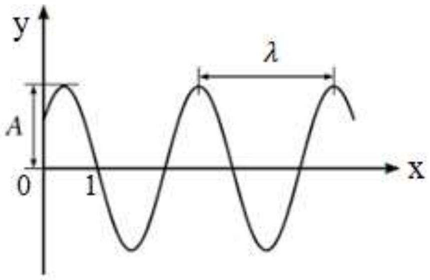
بينما إذا كان المسار دائري فإن مبدأ هيزنبرغ هو :

$$\Delta r\,.\,\Delta p \ \geq \ \frac{h}{2\pi}$$
$$\Delta r\,.\,m\Delta v \ \geq \ \frac{h}{2\pi}$$
$$\Delta r\,.\,\Delta v \ \geq \ \frac{h}{m2\pi}$$

* إن الإرتياب في سرعة الإلكترون هو من مرتبة سرعة الضوء وهذا يدل على أن الإرتياب في السرعة أكبر من السرعة نفسها مما يدل على عدم إمكان تحديد مسار الإلكترون ومنه أمكن تعويض المسار المستقر لبور بمفهوم المحط الذري Orbital Atomique حيث يكون وجود الإلكترون أكثر إحتمالا. ونحصل على هذه الصورة إنطلاقا من دالة إحتمال- سعة أو دالة الموجة Ψ.

التابع الموجي :

كل إلكترون له موجة مواكبة $\lambda = \frac{h}{mv}$ تابعها الموجي $\Psi\,(x, y, z, t)$ و إذا كان الإلكترون مستقر نقول أن الموجة المواكبة مستقرة، وكل تابع موجي يعبر عن محط ذري.



الموجة المستقرة : تكون الموجة المواكبة مستقرة إذا كان :

- تابعها الموجي Ψ مستمر في كل نقطة من الفراغ - منتهي
- منتهي إلى الصفر عندما x, y, z تنتهي إلى ∞
- الموجة المستقرة أحادية البعد تابعها الموجي هو :

$$\Psi_{(x,t)} = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x.\cos wt$$

III. معادلة شرودنجر Schrodinger :

لتكن الموجة المستقرة أحادية البعد :

$$\Psi_{(x,t)} = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x.\cos wt$$

حيث :

$$w = 2\pi\partial \ \ ,\partial = \frac{1}{T}$$

بالإشتقاق مرتين للمعادلة السابقة نجد :

$$\frac{d\Psi_{\ (x)}}{dx} = \frac{2\pi}{\lambda} A \cos \frac{2\pi}{\lambda} x.\cos wt$$

$$\frac{d^2\Psi_{\ (x)}}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \underbrace{A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x\,.\cos wt}$$

$$\frac{d^2\Psi_{\ (x)}}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\ \Psi_{\ (x)} = 0$$

Avec : $\lambda = \frac{h}{mv} \ \Rightarrow \ \frac{d^2\Psi_{\ (x)}}{dx^2} + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2}\Psi_{\ (x)} = 0$

Avec : $E = \ E_p + E_c \ \Rightarrow E_c = E - E_p$

في معادلة شرودينجر نرمز للطاقة الكامنة بـ (V)

$$\Rightarrow E_c = E - V \ \Leftrightarrow \ \frac{1}{2}\ mv^2 = E - V \ \Rightarrow \ m^2v^2 = 2m\,(E - V)$$

$$\Rightarrow \quad \boldsymbol{\frac{d^2\Psi_{\ (x)}}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\,.\,\Psi_{\ (x)} = 0}$$

وهي معادلة شرودينجر المستقلة عن الزمن لدقيقة متحركة كتلتها m و طاقتها الكلية E و طاقتها الكامنة V و تابعها الموجي Ψ و التي تنتقل في الفراغ أحادي البعد ox و بتعميمها على الأبعاد الثلاثة تكون :

$$\frac{d^2\Psi_{(x)}}{dx^2}+\frac{d^2\Psi_{(y)}}{dy^2}+\frac{d^2\Psi_{(z)}}{dz^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V).\Psi_{(x,y,z)}=0$$

$\Delta=\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}$ $laplacien$ معامل لابلاس

$$\boldsymbol{\Delta\Psi_{(x,y,z)}+\frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V).\Psi_{(x,y,z)}=0}$$

هذه المعادلة تعطي صفات الموجة في الأبعاد الثلاثية للجسيمات وهي المعادلة العامة لشرودينجر.

* يمكن كتابة معادلة شرودينجر بدلالة معامل هاملطون $Hamilton\ [H]$ حيث : $[H]=\frac{-h^2}{8\pi^2m}\Delta+V$

وذلك بضرب معادلة شرودينجر في : $\frac{-h^2}{8\pi^2m}$

$$\frac{-h^2}{8\pi^2m}\Delta\Psi+V\,\Psi=E\,\Psi \quad\Rightarrow\quad \left(\frac{-h^2}{8\pi^2m}\Delta+V\right)\Psi=E\,\Psi \quad \Leftrightarrow \text{ معادلة شرودينجر}$$

$$\Rightarrow\quad \boldsymbol{[H]\,\Psi=E\,\Psi}$$

تلعب هذه المعادلة في الميكانيك الموجي نفس الدور الذي تلعبه المعادلة $\vec{F}=m\,\vec{\gamma}$ في الميكانيك الكلاسيكي.

* من أجل ذرة الهيدروجين و الهيدروجينويد: تتألف الجملة في هذه الحالة من إلكترون وحيد يدور حول نواة ساكنة تعطى طاقته الكامنة:

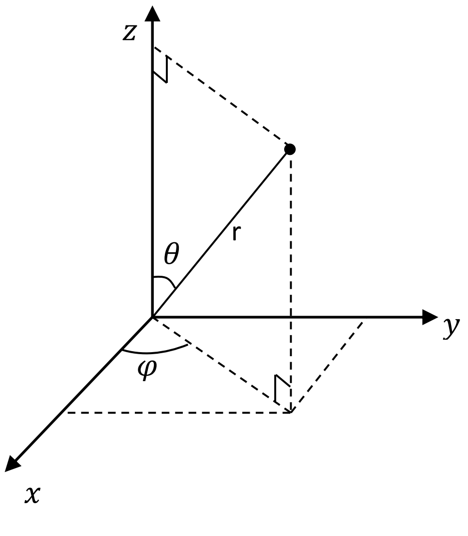
$$V=\frac{-KZe^2}{r}$$

ومنه معادلة شرودينجر تؤول إلى :

$$\boldsymbol{\Delta\Psi+\frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E+\frac{KZe^2}{r}\right).\Psi=0}$$

تعطي هذه المعادلة عدد غير منتهي من الحلول $(\Psi,E)\equiv(\Psi_{nlm},\frac{-13.6}{n^2})$

* تمثل الدالة $\Psi_{(x,y,z)}$ محط ذري. حل معادلة شرودينجر من أجل حالة طاقوية معينة ، تفرض علينا الإنتقال من الإحداثيات الديكارتية إلى الإحداثيات الكروية :



$x=r\sin\theta\cos\varphi \qquad 0\le\theta\le\pi$

$y=r\sin\theta\sin\varphi \qquad 0\le\varphi\le 2\pi$

$z=r\cos\theta \qquad 0\le r\le\infty$

$r^2=x^2+y^2+z^2$

و على هذا الأساس يمكن كتابة المعادلة السابقة على النحو التالي :

$$\boldsymbol{\Delta\Psi_{(r,\theta,\varphi)}+\frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E+\frac{KZe^2}{r}\right).\Psi_{(r,\theta,\varphi)}=0}$$

هذه المعادلة تتألف من قسمين : - القسم الشعاعي و يتعلق بـ r فقط

- القسم الزاوي ويتعلق بـ θ و φ

وعلى هذا الأساس يمكن إعتبار التابع الموجي Ψ هو جداء لثلاثة توابع مستقلة :

$$\Psi_{(r,\theta,\varphi)}=\underbrace{R(r)}_{\text{القسم الشعاعي}}\times\underbrace{\theta(\theta)\times\emptyset(\varphi)}_{\text{القسم الزاوي}}$$

وبعد إشتقاق التابع الموجي Ψ في الإحداثيات الكروية مرتين و نعوض في المعادلة السابقة نحصل على ثلاثة معادلات تفاضلية من الدرجة الثانية :

$$r^2\frac{R^{//}}{R}+2\,r\frac{R^{/}}{R}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}r^2\left(E+\frac{kze^2}{r}\right)\Psi=0\ldots\ldots(1)$$

$$\frac{\theta^{//}}{\theta}+\frac{\theta^{/}}{\theta}\,(\operatorname{cotg}\theta+\beta)\sin^2\theta=\ m^2\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

$$\frac{\emptyset^{//}}{\emptyset}+\ m^2=0\qquad\qquad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

حيث β و m مقادير ثابتة

هذه المعادلات التفاضلية تقبل عدد غير منتهي من الحلول الرياضية، نقبل من هذه الحلول فقط توابع الموجة المستقرة بالإضافة إلى التوابع النظامية.

التابع النظامي : إن إلكترون ذرة الـ H يوجد في منطقة من الفراغ المحيط بالنواة و إحتمال وجوده في هذه المنطقة يساوي1.

شرط التسوية : $\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^2 dv=1$

يدعى تابع الموجة الذي يحقق هذا الشرط بالتابع النظامي.

* ومن حل هذه المعادلات التفاضلية, نستنتج من المعادلة (3) ... $m=0\pm1\pm2$ ويسمى برقم الكم المغناطيسي

بينما حل المعادلة (2) : $B=l\,(l+1)$ حيث l هو رقم الكم الثانوي ويأخذ القيم : $\mathrm{l}=0,1,\ldots,\mathrm{n}-1$

اما حل المعادلة 1 يعطي n رقم الكم الرئيسي و المستنتج من قيم الطاقة حيث :

$$E=-\frac{AZ^2}{n^2}\quad,\ A=\frac{2\pi^2 me^4k^2Z^2}{h^2}\quad\Rightarrow\ E_n\ =-\frac{2\pi^2 me^4k^2Z^4}{n^2h^2}$$

نتائج :

1 - يعتبر حل معادلة شرودينجر حلا تقريبيا

2 - يمثل التابع الموجي Ψ حلا لمعادلة شرودينجر بثلاثة أرقام كمية مستنتجة من حلول المعادلة في الإحداثيات الكروية كما يلي : $\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$

كما يمكن إضافة رقم كمي رابع هو الرقم الفي S و نكتب : $\Psi_{nlms}(r,\theta,\varphi)$

حيث : $\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=\ R_{n,l}(r).\,\theta_{l,m}(\theta).\,\emptyset_m(\varphi)$

3 - كل دالة موجية تابعها الموجي Ψ_{nlm} هي حلا لمعادلة شرودينجر تمثل سطحا حديا يتمثل في السحابة الإليكترونية تسمى المحط الذري $(O.A)$ يحدد نوعه رقم الكم الثانوي l و طبقته الرئيسية يحددها n و إتجاهه و عدده يحدده رقم الكم المغناطيسي m ، بحيث من أجل قيمة واحدة لـ l يكون عدد المحطات الذرية هو : $2l+1$

l	0	1	2	3
محط ذري	Ψ_{ns}	Ψ_{np}	Ψ_{nd}	Ψ_{nf}
عدد م.ذ	1	3	5	7

أمثلة : في هذه الأمثلة نأخذ أصغر قيمة لـ n في كل حالة :

1. <u>المحطات الذرية Ψ_{ns}</u> : $n\geq1\ \Rightarrow\ l=0,\ m=0$

$$\boldsymbol{\Psi_{nS}}\equiv\boldsymbol{\Psi_{n00}}\quad,Exp:\quad\Psi_{1S}\equiv\Psi_{100}\,,\quad\Psi_{2S}\equiv\Psi_{200}$$

2. <u>المحطات الذرية Ψ_{np}</u>: $\forall\,n\geq2,\exists\,l=1,\ m=-1,0,1$

$$\boldsymbol{\Psi}_{n,P}\equiv\begin{cases}\boldsymbol{\Psi}_{n,Px}\\ \boldsymbol{\Psi}_{n,Pz}\\ \boldsymbol{\Psi}_{n,Py}\end{cases}\equiv\begin{cases}\boldsymbol{\Psi}_{n,1,-1}\\ \boldsymbol{\Psi}_{n,1,0}\\ \boldsymbol{\Psi}_{n,1,1}\end{cases},Exp:\quad\begin{matrix}\Psi_{2,1,1}\equiv\Psi_{2,Py}\\ \Psi_{3,1,-1}\equiv\Psi_{3,Px}\\ \Psi_{5,1,0}\equiv\Psi_{5,Pz}\end{matrix}$$

خاطئ يجب $n\geq2$: $\Psi_{1,1,0}$

3. <u>المحطات الذرية Ψ_{nd}</u> : $\forall\,n\geq3,\exists\,l=2,m=-2,-1,0,1,2$

$$\boldsymbol{\Psi_{nd}} \equiv \boldsymbol{\Psi_{n,2,-2}} \ , \boldsymbol{\Psi_{n,2,-1}} \ , \boldsymbol{\Psi_{n,2,0}} \ , \boldsymbol{\Psi_{n,2,1}} \ , \boldsymbol{\Psi_{n,2,2}}$$

4. <u>المحطات الذرية Ψ_{nf}</u> : $\forall\, n \geq 4, \exists\ l = 3, m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

$$\boldsymbol{\Psi_{nf}} \equiv \boldsymbol{\Psi_{n,3,-3}} \ , \boldsymbol{\Psi_{n,3,-2}} \ , \boldsymbol{\Psi_{n,3,-1}} \ , \boldsymbol{\Psi_{n,3,0}} \ , \boldsymbol{\Psi_{n,3,1}} \ , \boldsymbol{\Psi_{n,3,2}}, \boldsymbol{\Psi_{n,3,3}}$$

تمثيل المحطات الذرية :

دور الأعداد الكمية l و m من أجل كل قيمة لـ n ممكنة :

l يعبر عن الطبقة التحتية للطاقة و يتحكم في شكل المحطات

m يحدد عدد و إتجاه المحطات.

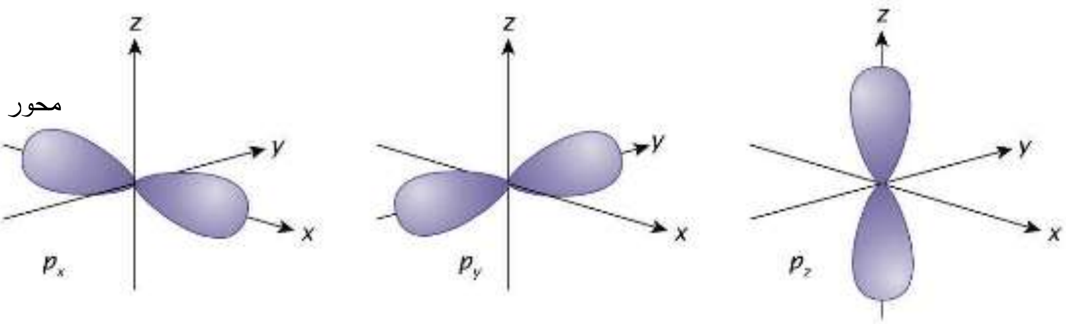
كروي

$1S$ — n = 1

$2S$ — n= 2

$(\boldsymbol{O.A})\ \boldsymbol{S} : l = 0, m = 0$

محور التناظر x

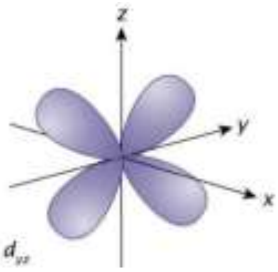


P_x $\Psi_{2,1,-1}$

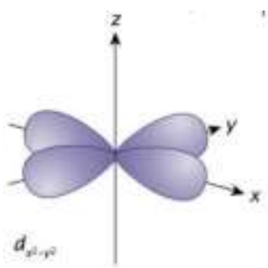
P_z $\Psi_{2,1,0}$

P_y $\Psi_{2,1,1}$

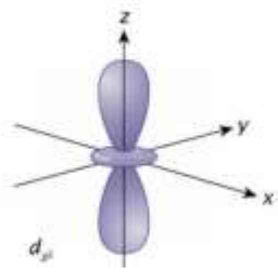
$(\boldsymbol{O.A})\ \boldsymbol{P} : l = 1, m = -1, 0, 1$



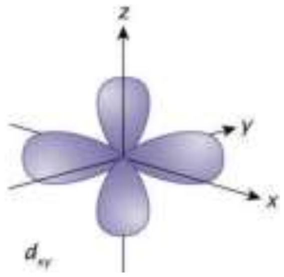
$\boldsymbol{\Psi_{3,2,-2}}$



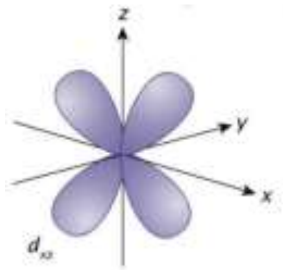
$\boldsymbol{\Psi_{3,2,-1}}$ ،



$\boldsymbol{\Psi_{3,2,0}}$



$\boldsymbol{\Psi_{3,2,1}}$



$\boldsymbol{\Psi_{3,2,2}}$

$(\boldsymbol{O.A})\ \boldsymbol{d} : l = 2, m = -2, -1, 0, 1,2$