

Chapter Twelve

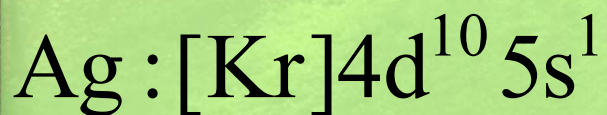
اتم هیدروژن

Hydrogen Atom

اتم هیدروژن ساده ترین اتم است زیرا فقط شامل یک الکترون است.

بنابراین (مطابق آنچه که از فصلهای ۹ تا ۱۱ آموخته ایم) معادله شرودینگر به یک معادله تک ذره پس از جداسازی مرکز جرم تبدیل می شود.

پس در اینجا به بحث پیرامون اتمهای شبه هیدروژن (hydrogenlike) خواهیم پرداخت، یعنی اتمهایی که فقط یک الکترون دارند ولی هسته های آنها پیچیده تر از یک تک پروتون است.



$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

پس پتانسیل در آن صورت عبارتست از:

و معادله شعاعی به صورت زیر است :

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

مناسب است تغییر متغیر زیر را اعمال کنیم:

$$\rho = \left(\frac{8\mu |E|}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} r$$

ما روی حالت‌های مقید $E < 0$ ، متمرکز خواهیم شد.

تمرین: نشان دهید تغییر متغیر فوق به معادله زیر منجر می‌شود :

$$\lambda = \frac{Ze^2}{\hbar} \left(\frac{\mu}{2|E|} \right)^{\frac{1}{2}} = Z\alpha \left(\frac{\mu c^2}{2|E|} \right)^{\frac{1}{2}}$$

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

$$\alpha = \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) = \frac{1}{137.0388}$$

Fine structure constant

که در آن پارامتر بدون بعد زیر مورد استفاده قرار گرفته است:

شکل دوم معادله پس از اعمال تغییر متغیر و استفاده از ضریب α محاسبات را ساده تر می کند و چون $\alpha = 1/137$ یک عدد است، انرژی بر حسب $C^2\mu$ یعنی جرم در حال سکون محاسبه می شود.

شکل اول معادله قبل از تغییر این ویژگی را دارد که ضریب C (سرعت نور) در آن وارد نشده است و بنابر این به طور واضح بیان می کند محاسبات کاملاً غیر نسبیتی است، همین طور هم هست.

پس شکل دوم اگر چه بهتر است اما باید حواسمان باشد که هنوز محاسبات غیر نسبیتی است و ضریب ضریب C (سرعت نور) وارد شده را نخوریم.

در اینجا سعی می کنیم که معادله دوم را حل کنیم با روشی که با آن آشنا هستیم.

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

ابتدا حالت حدی ($\rho \rightarrow \infty$) را
بررسی می کنیم:

$$\rho \rightarrow \infty$$



$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{1}{4}R = 0$$

پس جوابی که در بینهایت رفتار
مناسبی داشته باشد به صورت زیر
انتخاب می شود:

$$R \cong \exp(-\rho / 2)$$

حال مانند آنچه که در مورد نوسانگر هماهنگ انجام
دادیم عمل می کنیم:

در معادله اصلی
زیر:

$$R \cong G(\rho) \exp(-\rho / 2)$$

تمرین: با قرار دادن رابطه
روبه رو:

به معادله زیر
برسید:

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

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

در مبدا **R** و **G** باید رفتار مناسبی داشته باشند.

در فصل قبل نشان دادیم به ازای هر پتانسیلی که شرایط زیر را برآورده کند:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$$

(1) نزولی با سرعت بیش از $1/r$ داشته باشد. (2)

تابع موج شعاعی در مبدا دو رفتار منظم و نامنظم زیر را از خود می تواند نشان دهد:

$$\rho \rightarrow 0$$

$$\frac{d^2 G}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} G \approx 0$$

$$s(s-1) = l(l+1)$$

$$G \sim \rho^{-l}$$

$$s = -l$$

$$s = l+1$$

$$G \sim \rho^{l+1}$$

$$G(\rho) \sim \rho^s$$

جواب منظم:

$$G \sim \rho^l$$

$$R \sim r^l$$

تمرین: با قرار دادن رابطه روبه رو در معادله دیفرانسیل زیر:

$$G(\rho) = \rho^l H(\rho)$$

معادله زیر را به دست آورید:

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

این معادله به معادله لاگر شهرت دارد.

$$H(\rho) = L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\rho)$$

$$\frac{d^2 H}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) \frac{dH}{d\rho} + \frac{\lambda - l - 1}{\rho} H = 0$$

در معادله دیفرانسیل لاگر فوق یک رابطه بازگشتی برای ضرایب a_n به دست می آید.

با قرار دادن رابطه زیر:

$$H(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$$

تمرین: معادله بازگشتی زیر را بدست آورید:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[n(n-1)a_n \rho^{n-2} + na_n \rho^{n-1} \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) + (\lambda - l - 1)a_n \rho^{n-1} \right] = 0$$

که می توان آن را به صورت زیر ساده کرد:

$$\sum_{n=0}^{\infty} [n(n-1)a_n + na_n(2l+2)] \rho^{n-2} + \sum_{n=0}^{\infty} [-na_n + (\lambda - 1 - l)a_n] \rho^{n-1} = 0$$

اما این جمع به ازاء $n=-1$ برابر با صفر می شود، پس جمله اول مجموع فوق صفر است لذا در جمله فوق هم n از صفر شروع می شود، پس:

جمله اول را با تغییر متغیر $n \rightarrow n+1$ ساده می کنیم:

$$\sum_{n=-1}^{\infty} [n(n+1)a_{n+1} + (n+1)a_{n+1}(2l+2)] \rho^{n-1}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} [n(n+1)a_{n+1} + (n+1)a_{n+1}(2l+2)]\rho^{n-1} + \sum_{n=0}^{\infty} [(\lambda-1-l-n)a_n]\rho^{n-1} = 0$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+1)(n+2l+2)a_{n+1} + (\lambda-1-l-n)a_n]\rho^{n-1} = 0$$

و چون جمع فوق باید جمله به جمله صفر شود، (زیرا ضرایب توانهای مختلف ρ هستند) پس:

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{n+l+1-\lambda}{(n+1)(n+2l+2)}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{1}{n}$$



ضرایب به تدریج کوچک می شوند.

ولی چند جمله ای بدست آمده برای $H(p)$ را اگر به کار ببریم و $G(p) = p^l H(p)$ را بنویسیم، آنگاه در $p \rightarrow \infty$ ، $G(p)$ به سمت صفر میل نمی کند.

یعنی علی رغم آنکه ضرایب $H(\rho)$ به تدریج کوچک می شوند اما در ρ های بزرگ این کوچک شدن چندان نیست که نگذارد $G(\rho)$ بینهایت شود.

یعنی باید یک n مثلا n_r وجود داشته باشد که پس از آن همه جملات صفر شوند.

لذا باید یک جمله قطع وجود داشته باشد.

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{n + l + 1 - \lambda}{(n + l)(n + 2l + 2)}$$

این مسأله مشابه مسأله نوسانگر است که البته ما در آنجا ، در این مورد زیاد بحث نکردیم.

$$n = n_r$$

$$a_{n+1} = 0$$

$$n_r + l + 1 - \lambda = 0$$

$$\lambda = n_r + l + 1$$

$$n = n_r + l + 1$$

$\lambda = n =$ principle quantum number

پس از این امر که $n_r \geq 0$ نتیجه می شود که :

$$n \geq l + 1$$

1

n یک عدد صحیح است زیرا n_r و l اعداد صحیح اند.

2

رابطه $\lambda = n$ ایجاب می کند که:

3

$$\lambda = n = Z\alpha \left(\frac{\mu c^2}{2|E|} \right)^{\frac{1}{2}}$$



$$n^2 = Z^2 \alpha^2 \frac{\mu c^2}{2|E|}$$

$$|E| = Z^2 \alpha^2 \frac{\mu c^2}{2n^2}$$

$$|E| = \frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$$

$$E = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$$

حالت مقید



$$|E| = -E$$

که نتیجه آشنایی از مدل قدیمی بور است.

توجه کنید که این جرم کاهش یافته است که در عبارت مربوط به انرژی ظاهر می شود.

نکته فوق خاص روش معادلات دیفرانسیل نیست و در واقع در روشهای قدیمی مدل بور هم که به طور مناسبی مدارهای کلاسیکی و کوانتش اندازه حرکت زاویه ای پیش می آمد نیز به جرم کاهش یافته برمی خوردیم:

$$\omega_{ij} = \frac{E_j - E_i}{\hbar}$$

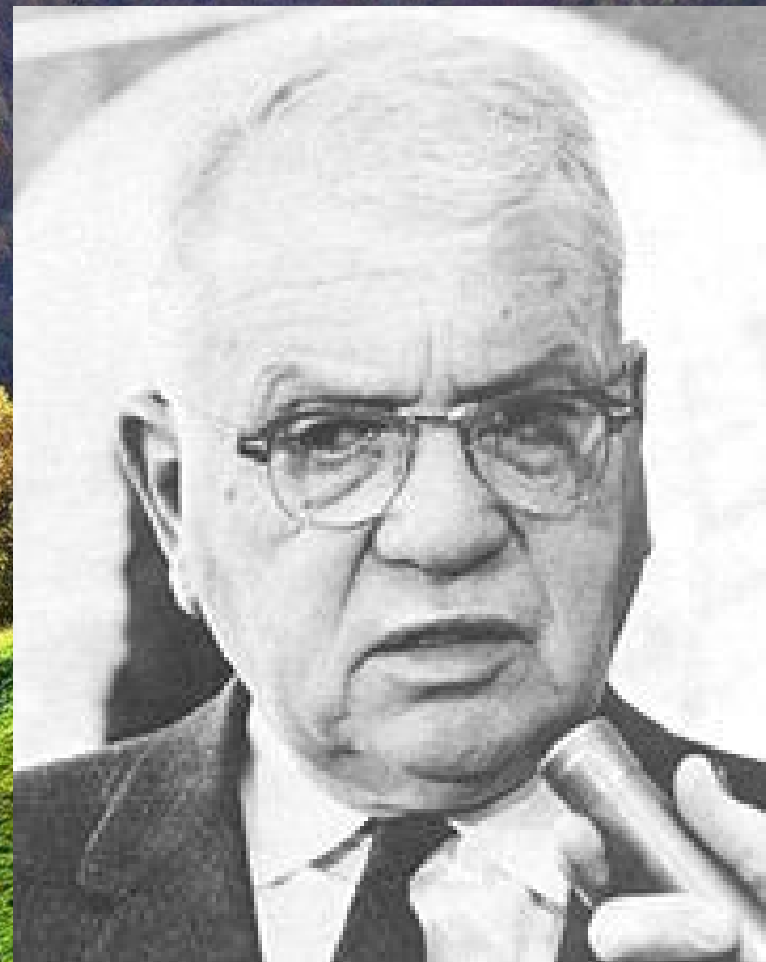
که در آن m جرم الکترون و M جرم هسته اند، پس فرکانس ω_{ij} :

$$\mu = \frac{mM}{m + M}$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\mu c^2}{\hbar} (Z\alpha)^2 \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

عدد اتمی بکار رفته در روابط فوق برای اتمهای هیدروژن گونه از اتمی به اتم دیگر متفاوت است.

به ویژه، اختلاف بین اتم هیدروژن و اتم دوتریوم که در آن جرم هسته ای دو برابر جرم پرتون است باعث کشف اتم دوتریوم توسط اوری و همکارانش در سال ۱۹۳۲ شد.



Harold Clayton Urey
April 29, 1893 -- January 5, 1981 (aged 87)

نکته: انرژی به عدد کوانتومی مداری / بستگی ندارد و فقط به عدد کوانتومی n بستگی دارد.

یعنی برای یک n داده شده، انرژی همه حالتها به ازای / های مختلف که در آن $n \geq 1$ باهم برابرند که به حالت‌های دیجره منجر می شوند.

ما توقع داشتیم که $2 / +1$ بار تبهگنی را مشاهده کنیم، زیرا معادله شعاعی به m بستگی نداشت.

اما علاوه بر $2 / +1$ تبهگنی فوق $n-1$ تبهگنی اضافی نیز باید در نظر گرفت، زیرا اگر چه معادله شعاعی به / بستگی دارد اما انرژی نهایی محاسبه شده اتم هیدروژن به / بستگی ندارد و فقط به n بستگی دارد. پس تغییر / نمی تواند سبب تغییر انرژی شود.

به عبارت دیگر تغییر / (به ازای یک n ثابت) نمی تواند سبب تغییر انرژی شود.

به تبهگنی اضافی فوق تبهگنی تصادفی (accidental) گفته می شود چون هیچ دلیل واضحی برای آن وجود ندارد. البته اینهم به این بستگی دارد که ما واضح را چگونه تعریف کنیم!

شیفتهای دیگری در انرژی ناشی از برهمکنش اسپین-مدار و اثرات نسبیتی وجود دارد که بعداً به آنها خواهیم پرداخت.

در مکانیک کلاسیک می دانیم که پتانسیل $1/2$ خواص و پیامدهای خاصی دارد.

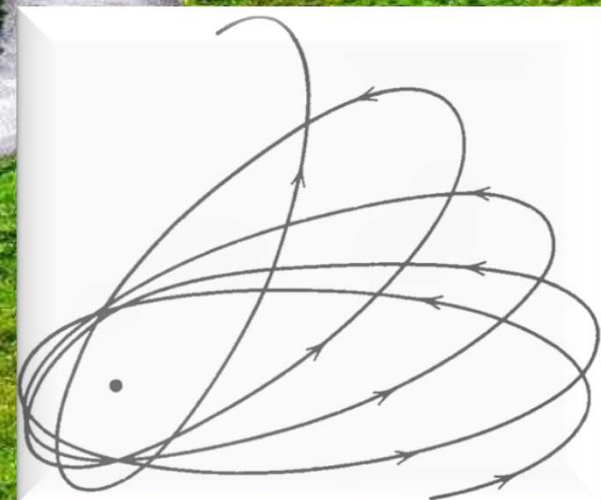
$$\frac{1}{r}$$



مدارها در پتانسیل $1/2$ شامل بیضیهایی هستند که جهت خود را در فضا حفظ می کنند:

یک تغییر کوچک در پتانسیل $1/2$ باعث دوران مدارها می شود:

$$\neq \frac{1}{r}$$



چنین تصحیحاتی می تواند ناشی از عوامل متعدد باشد، مثلاً اگرچه اختلال ناشی از سیارات دیگر در مساله کپلر در مطالعه مدار عطارد در نظر گرفته شد ولی باز هم ۴۲ ثانیه چرخش تقدیمی مدار در قرن بدون توجیه دلیل باقی ماند، که البته نهایتاً توسط نظریه نسبیت عام توضیح داده شد.

این نظریه پیش بینی کرد که به پتانسیل نیوتونی $1/2$ باید پتانسیلی به صورت $1/2$ نیز اضافه شود.

پس این که می گوییم دلیل روشن یا واضحی وجود ندارد باید ابتدا معنی روشن را بفهمیم، که نظریه نسبیت عام مثلاً $1/2$ توضیح داد و اکنون این امر روشن و واضح است.

پس اگر تا کنون چیزی برای ما روشن نیست این بدان معنی است که شاید بعداً روشن شود و فعلاً اطلاعات کافی برای آن در دست نداریم.

در مکانیک کوانتومی نیز اختلالهایی وجود دارند، به طوری که تبهگنی / واقعا آنچه که پیش بینی کردیم نیست.

اما به هر حال در تقریب اول بدون در نظر گرفتن اختلالها می توانیم بگوییم که برای یک n داده شده مقادیر $(n-1), 0, 1, 2, \dots, l$ و برای هر l ، $2l+1$ تبهگنی داریم.

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

بنابراین تعداد کل تبهگنیا را می توان به صورت زیر محاسبه کرد:

البته چون دو حالت برای هر الکترون با احتساب اسپین وجود دارد، پس مقدار درست تبهگنی واقعا دو برابر مقدار فوق است:

تعداد کل تبهگنیا

$$2 \times \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$$

حال بیایید به معادله دیفرانسیل اصلی باز گردیم.

$$a_{k+1} = \frac{k + l + 1 - n}{(k + 1)(k + 2l + 2)} a_k$$

اگر ما $\lambda = n$ را در رابطه بازگشتی قرار دهیم و برای جلوگیری از اشتباه n قبلی را با k نمایش دهیم، خواهیم داشت:

$$a_{k+1} = (-1)^{k+1} \underbrace{\frac{n - (k + l + 1)}{(k + 1)(k + 2l + 2)}}_{k=k} \underbrace{\frac{n - (k + l)}{(k)(k + 2l + 1)}}_{k=k-1} \cdots \underbrace{\frac{n - (l + 1)}{1 \cdot (2l + 2)}}_{k=0} a_0$$

$$H(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$$

معلوم $\equiv$

$$L_k^\alpha(\rho) = \sum_{\nu=0}^k \binom{k + \alpha}{k - \nu} \frac{\rho^\nu}{\nu!}$$

از تابع گاما به جای فاکتوریل استفاده شده است تا مساله کلی تر و اعداد غیر صحیح را نیز شامل شود.

$$\binom{p}{q} = \frac{\Gamma(p + 1)}{\Gamma(q + 1)\Gamma(p - q + 1)}$$

که در آن:

$$\frac{d^2 H}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) \frac{dH}{d\rho} + \frac{\lambda - l - 1}{\rho} H = 0$$

راه دیگر این است که معادله مربوط به $H(\rho)$ را یعنی:

که در آن $H(\rho) = L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\rho)$ همان تابع لاگر وابسته است را به روش تابع مولد حل کنیم:

تمرین: معادله لاگر را به روش تابع مولد همانند آنچه که قبلا برای تابع هرمیت در مساله نوسانگر هماهنگ انجام داده بودیم از روی کتاب آرفکن مطالعه و آن را خلاصه نمایید.

$$L_n^k(\rho) = \frac{e^\rho \rho^{-k}}{n!} \frac{d^n}{d\rho^n} \left(e^{-\rho} \rho^{n+k} \right)$$

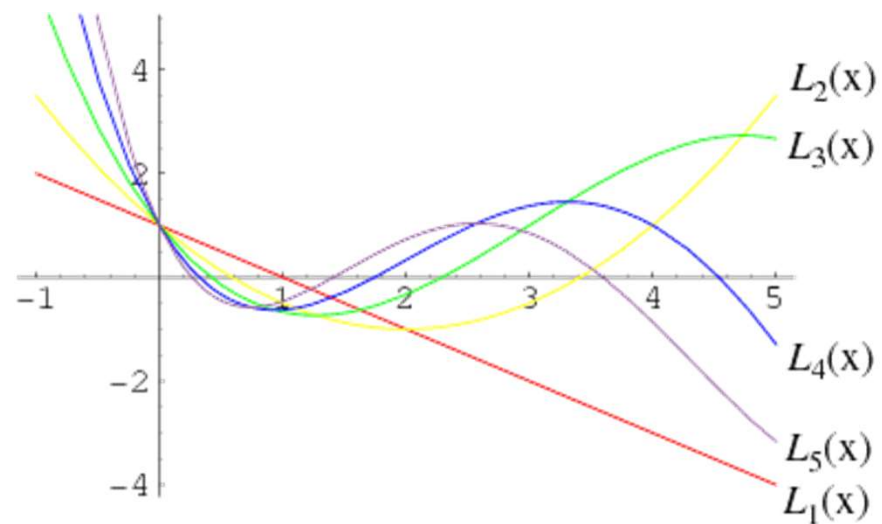
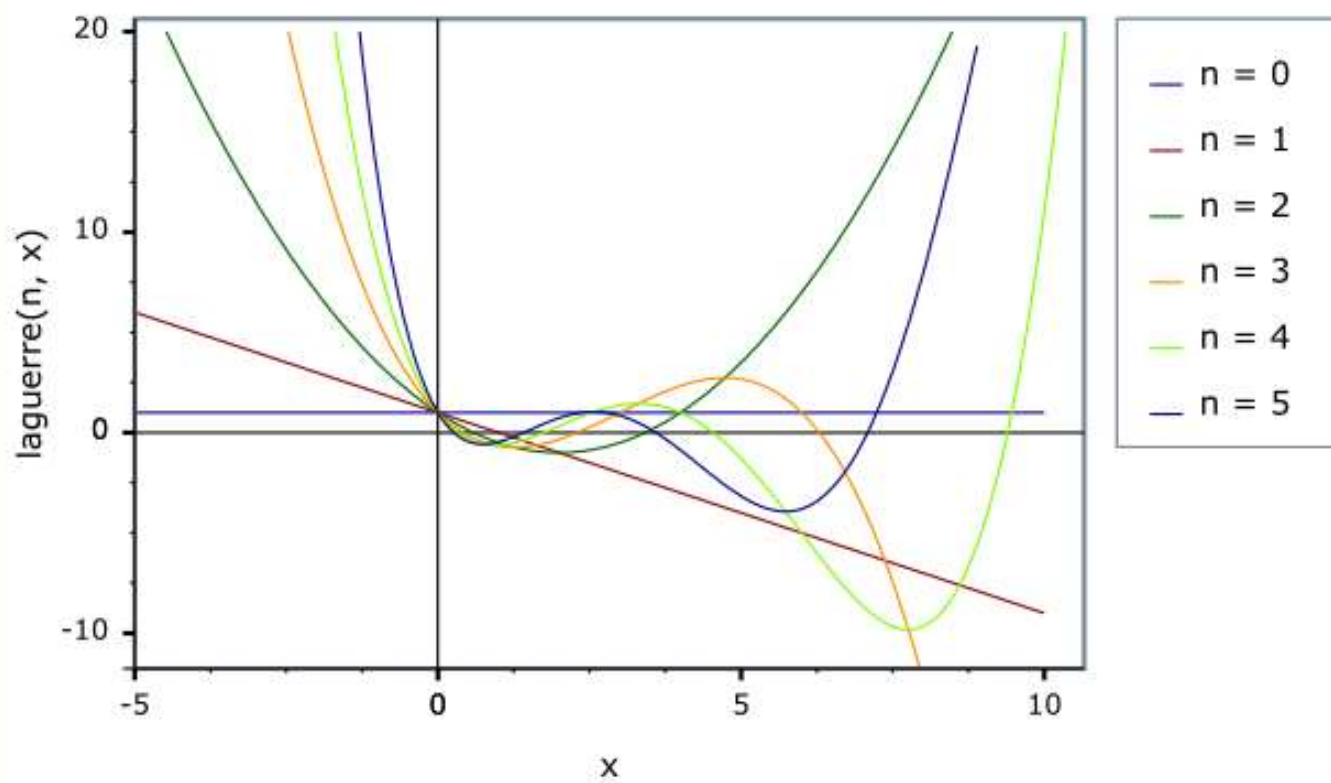
$$L_0^k = 1$$

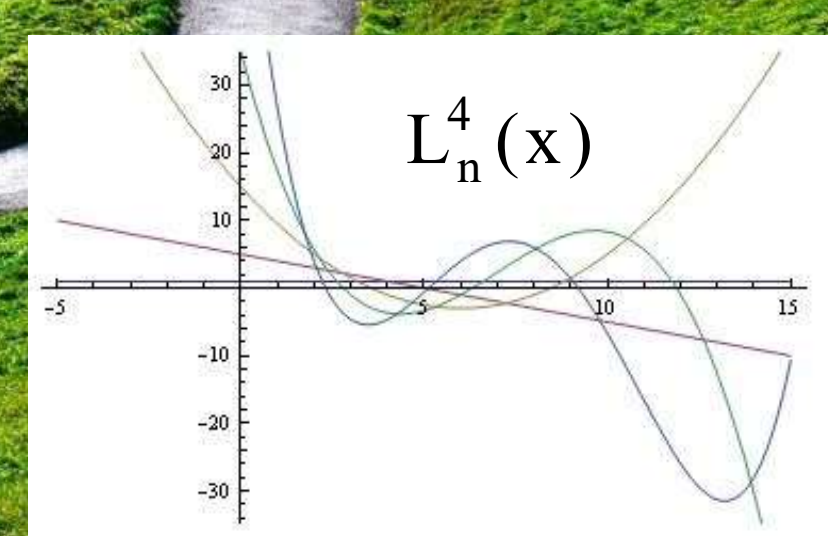
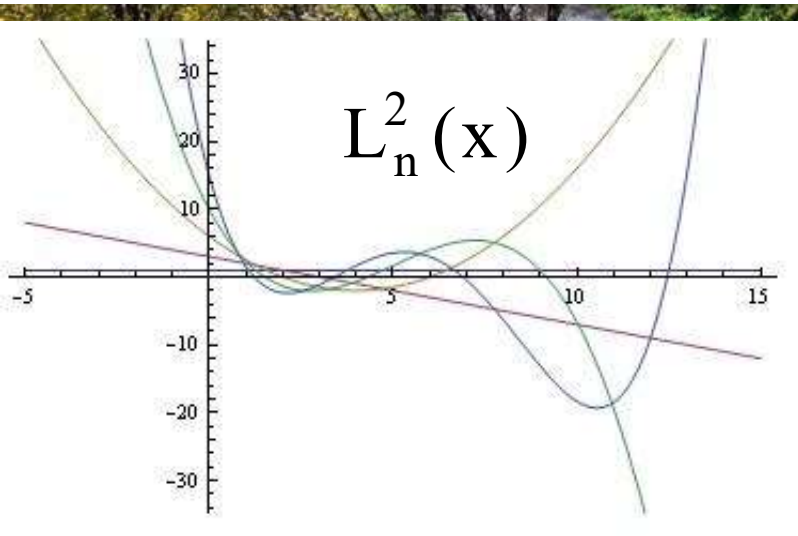
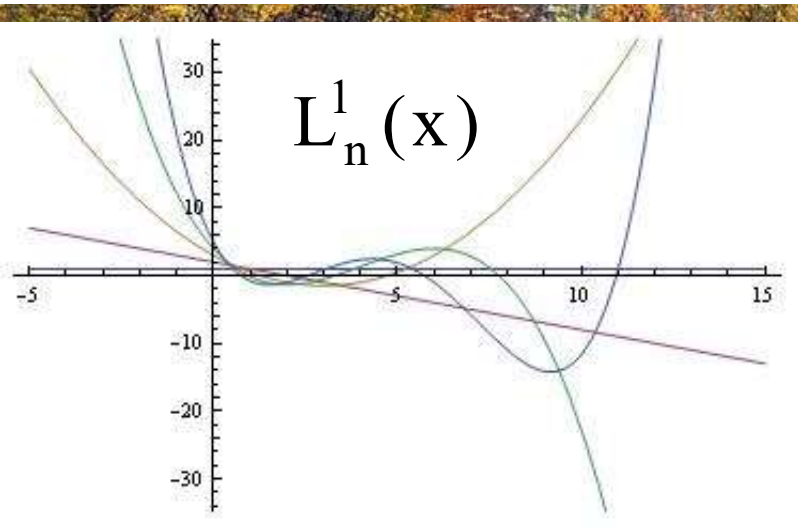
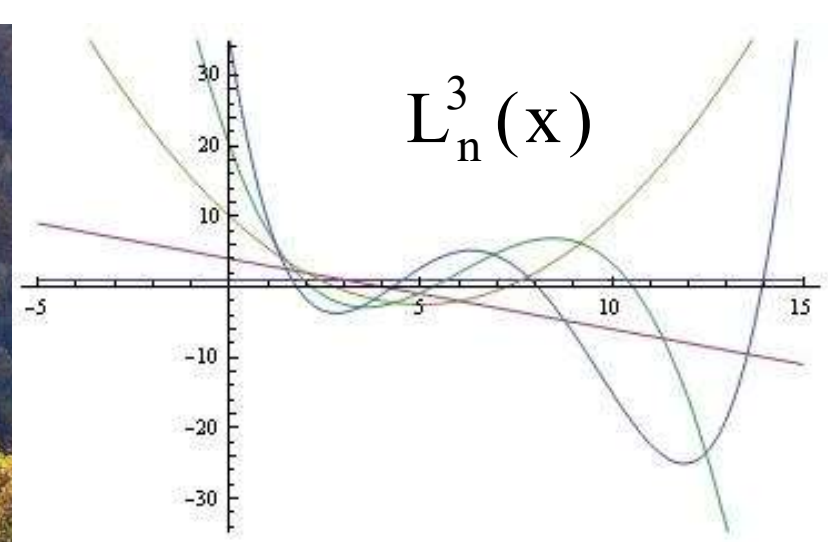
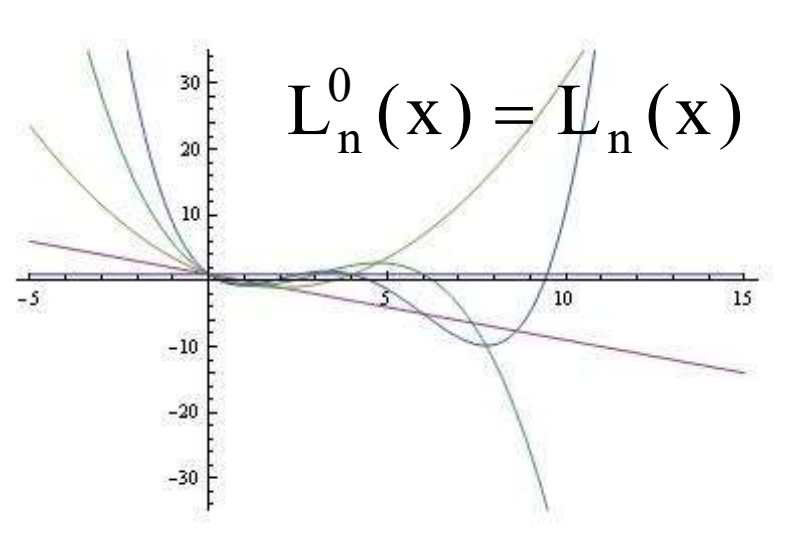
$$L_1^k = -\rho + k + 1$$

$$L_2^k = \frac{1}{2} \left[\rho^2 - 2(k+2)\rho + (k+1)(k+2) \right]$$

$$L_3^k = \frac{1}{6} \left[\rho^3 - 3(k+3)\rho^2 - 3(k+2)(k+3)\rho + (k+1)(k+2)(k+3) \right]$$

Laguerre Polynomials





$$\Psi(r, \theta, \varphi) = N e^{-\left(\frac{2Z}{na_0}\right)r/2} \left(\frac{2Z}{na_0}r\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\rho = \left(\frac{8\mu |E|}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} r$$

$$E = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$$

$$a_0 = \frac{\hbar}{\mu c \alpha} = \frac{\hbar}{\mu c \frac{e^2}{\hbar c}} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

$$\rho = \left(\frac{8\mu \frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} r = \frac{2\mu c Z \alpha / n}{\hbar} r = \frac{2Z}{na_0} r$$

تمرین: با استفاده از انتگرال زیر:

$$\int_0^{\infty} x^{\alpha+1} e^{-x} \left[L_n^{(\alpha)}(x) \right]^2 dx = \frac{(n + \alpha)!}{n!} (2n + \alpha + 1)$$

ضریب نرمالیزاسیون تابع موج اتم هیدروژن را به صورت زیر به دست آورید:

$$N = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}$$

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} e^{-\left(\frac{2Z}{na_0} \right) r/2} \left(\frac{2Z}{na_0} r \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{na_0} r \right) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} e^{-\left(\frac{2Z}{na_0}\right)r/2} \left(\frac{2Z}{na_0}r\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right)$$

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{20}(r) = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Z}{2a_0}r\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}r\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$R_{30}(r) = 2\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Z}{3a_0}r + \frac{2(Zr)^2}{27a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \left(1 - \frac{Zr}{6a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

ویژگیهای کیفی زیر از ویژه جوابهای نوعی فوق قابل استخراج است:

الف) رفتار R_l به ازای $l \neq 0$ در r های کوچک که تابع موج را مجبور می کند برای محدوده ای از شعاع (که این شعاع با l افزایش می یابد) کوچک باقی بماند نتیجه ای از سد دافع مرکز گریز است که الکترونها را از نزدیک شدن به هسته دور نگه می دارد. این در حالی است که اگر $l=0$ باشد تابع موج قادر به نفوذ در هسته می باشد.

$$l \neq 0 \Rightarrow \lim_{r \rightarrow 0} R_{nl}(r) \rightarrow 0$$

تابع موج به دلیل سد مرکز گریز کوانتمی در درون هسته صفر و بنابراین هسته نفوذ ناپذیر است.

$$R_{21}(0) = R_{31}(0) = R_{32}(0) = 0$$

$$l=0 \Rightarrow \lim_{r \rightarrow 0} R_{nl}(r) \rightarrow \text{const.}$$

تابع موج به دلیل عدم حضور سد مرکز گریز کوانتمی در درون هسته غیر صفر و بنابراین هسته نفوذ پذیر است.

$$R_{10}(0) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$R_{20}(0) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$R_{30}(0) = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

ب) $H(r)$ یک چند جمله ای از مرتبه n_r n_r آن n ماکزیممی بود که بعد از آن جملات صفر می شدند) است. داشتیم که $n_r = n - l - 1$.

$$P(r) = r^2 [R_{nl}(r)]^2$$

بنابراین $H(r)$ تعداد n_r صفر شعاعی دارد، پس $n - l$ تا قله در توزیع چگالی احتمال وجود خواهد داشت:

وقتی که برای یک n داده شده، l بزرگترین مقدار خود یعنی $l = n - 1$ را داراست، آنگاه فقط یک قله وجود دارد: $n - l = n - (n - 1) = 1$
و $H(r)$ هم صفر شعاعی ندارد: $n - l - 1 = n - (n - 1) - 1 = 0$

همان طور که از $R_{10}(r)$ و یا به طور کلی تر از $R_{n,l=n-1}(r)$ پیدا است داریم که:

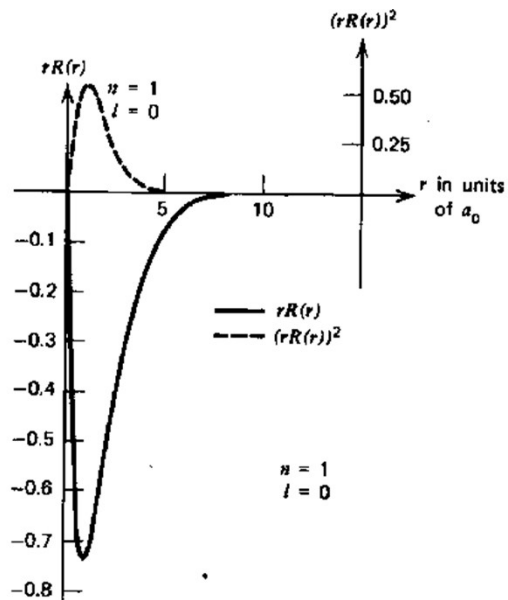
$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} \propto e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{a_0} r \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \propto r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \propto r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$R_{nl}(r) \propto r^{n-1} e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$

$$P(r) \propto r^{2n} e^{-\frac{2Zr}{na_0}}$$



$$P(r) \propto r^{2n} e^{-\frac{2Zr}{na_0}}$$

$$\frac{dP(r)}{dr} = \left(2nr^{2n-1} - \frac{2Z}{na_0} r^{2n} \right) e^{-\frac{2Zr}{na_0}} = 0$$

$$r = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

که همان شعاع اتم بور برای
یک مدار دایره ای است.

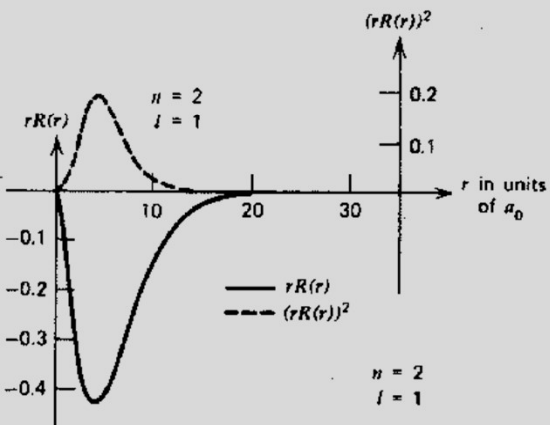
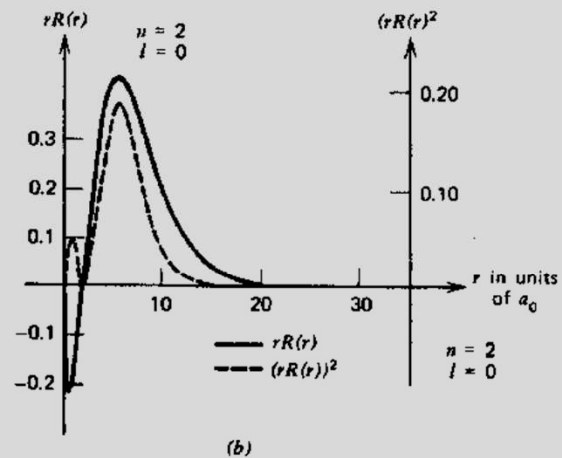
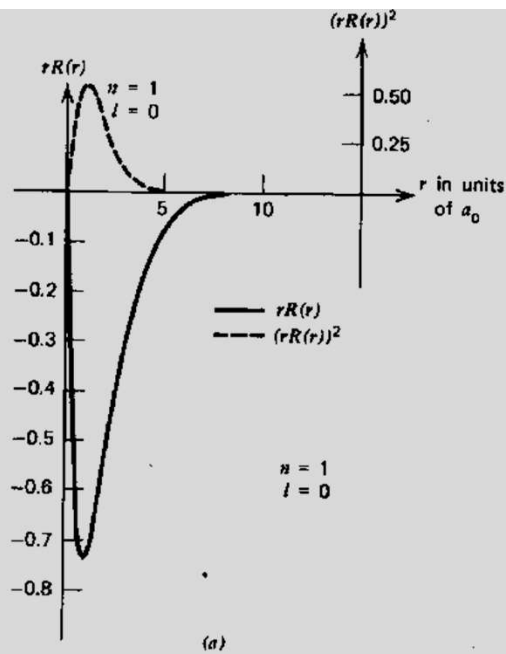
های کوچکتر از مقدار ماکزیمم آن به توزیعهای احتمالی با
تعداد بیشتری قله را نشان می دهند. می توان نشان داد که آنها
متناسب یا متناظر هستند با مدارهای بیضوی در حد اعداد
کوانتومی بزرگ. تمرین: به ازای $l = n-2$ دو قله موجود در
 $P(r)$ را به دست آورید و آنها را با مدارهای بیضوی در حد
اعداد کوانتومی بزرگ مقایسه کنید.

ج) نمودارهای چگالی احتمالی شعاعی $P(r)$ برای یافتن الکترون در فاصله r از مبدا می تواند با استفاده از توابع موج ساخته شود.

شکل زیر طرح کلی را نشان می دهد.

ما باید به خاطر آوریم که تابع موج یک بخش زاویه ای هم دارد که مربع قدر مطلق آن $|P_{l,m}(\cos(\theta))|^2$

نمودارهای وابسته لژاندر در صفحه بعد رسم شده اند.



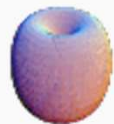
$$|Y_0^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_1^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_1^1(\theta, \phi)|^2$$



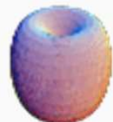
$$|Y_2^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^1(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^2(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^0(\theta, \phi)|^2$$



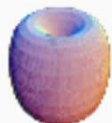
$$|Y_3^1(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^2(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^3(\theta, \phi)|^2$$



$$\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2$$



$$\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2$$



$$\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2$$



$$\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]\text{Re}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2$$



$$\text{Im}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2$$



$$\text{Im}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2\text{Im}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2$$



$$\text{Im}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2\text{Im}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2\text{Im}[Y_l^m(\theta, \phi)]^2$$

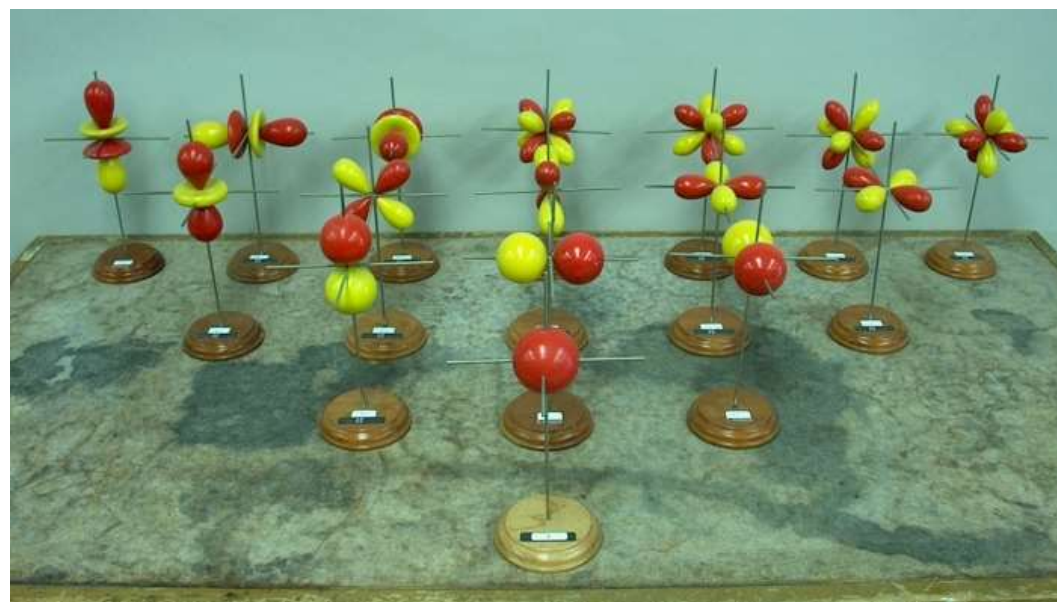


TABLE 4.1
Angular Factors of Conventional Atomic Orbitals

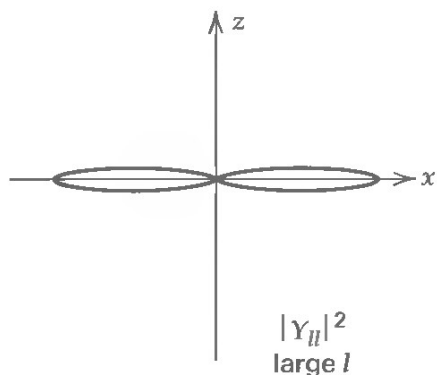
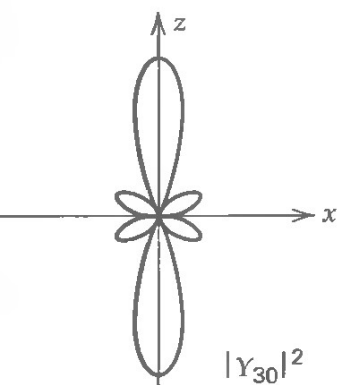
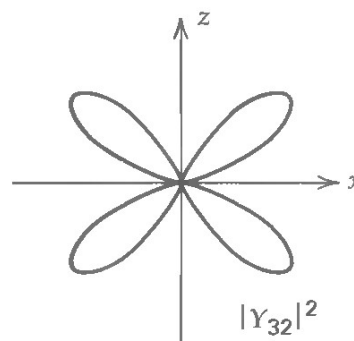
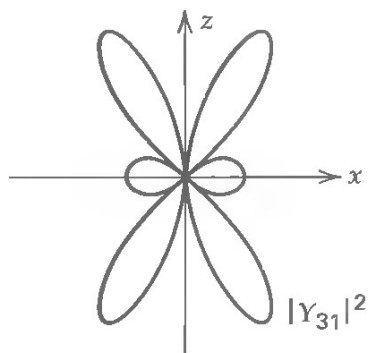
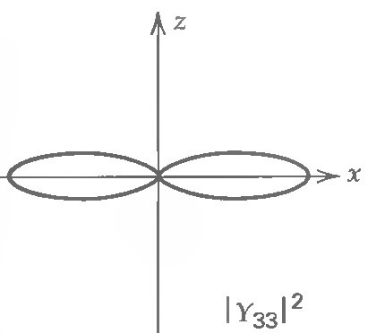
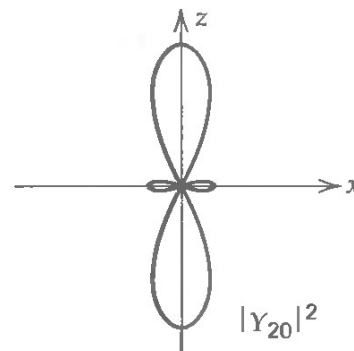
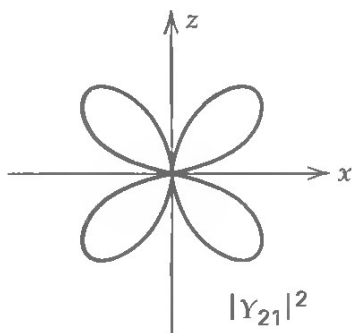
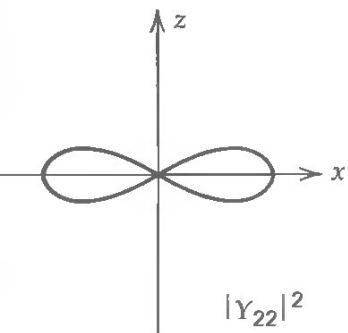
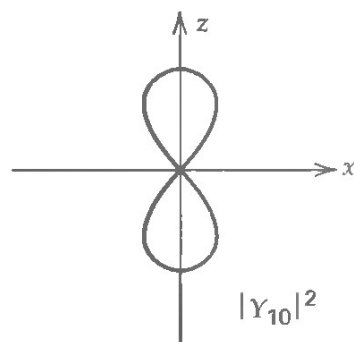
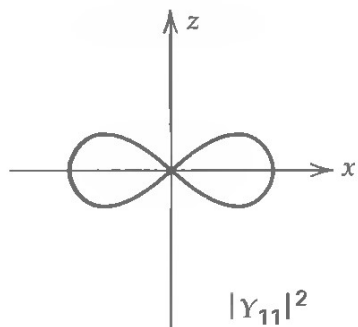
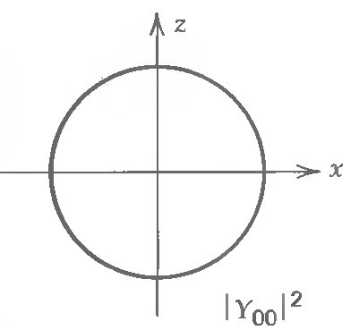
Symbol	Polar	Cartesian	Normalizing factor
s	1	1	$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2}$
p_x	$\sin \theta \cos \phi$	x/r	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}$
p_y	$\sin \theta \sin \phi$	y/r	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}$
p_z	$\cos \theta$	z/r	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}$
d_{z^2}	$(3 \cos^2 \theta - 1)$	$(3z^2 - r^2)/r^2$ $(2z^2 - x^2 - y^2)/r^2$	$\frac{1}{4}\left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2}$
d_{xz}	$\sin \theta \cos \theta \cos \phi$	xz/r^2	$\frac{1}{2}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}$
d_{yz}	$\sin \theta \cos \theta \sin \phi$	yz/r^2	$\frac{1}{2}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}$
$d_{x^2-y^2}$	$\sin^2 \theta \cos 2\phi$	$(x^2 - y^2)/r^2$	$\frac{1}{4}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}$
d_{xy}	$\sin^2 \theta \sin 2\phi$	xy/r^2	$\frac{1}{4}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}$
f_{z^3}	$(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	$z(5z^2 - 3r^2)/r^3$ $[2z^3 - 3z(x^2 + y^2)]/r^3$	$\frac{1}{4}\left(\frac{7}{\pi}\right)^{1/2}$
f_{xz^2}	$(5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \cos \phi$	$x(5z^2 - r^2)/r^3$ $[4xz^2 - x(x^2 + y^2)]/r^3$	$\frac{1}{8}\left(\frac{42}{\pi}\right)^{1/2}$
f_{yz^2}	$(5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \sin \phi$	$y(5z^2 - r^2)/r^3$ $[4yz^2 - y(x^2 + y^2)]/r^3$	$\frac{1}{8}\left(\frac{42}{\pi}\right)^{1/2}$
f_{xyz}	$\sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$	xyz/r^3	$\frac{1}{4}\left(\frac{105}{\pi}\right)^{1/2}$
$f_{z(x^2-y^2)}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi$	$z(x^2 - y^2)/r^3$	$\frac{1}{4}\left(\frac{105}{\pi}\right)^{1/2}$
$f_{x(x^2-3y^2)}$	$\sin^3 \theta \cos 3\phi$	$x(x^2 - 3y^2)/r^3$	$\frac{1}{8}\left(\frac{70}{\pi}\right)^{1/2}$
$f_{y(3x^2-y^2)}$	$\sin^3 \theta \sin 3\phi$	$y(3x^2 - y^2)/r^3$	$\frac{1}{8}\left(\frac{70}{\pi}\right)^{1/2}$

Douglas, Bodie E. and Hollingsworth, Charles A. *Symmetry in Bonding and Spectra - An Introduction* (Orlando, Florida: Academic Press, Inc., 1985) p. 123.

$$\begin{array}{ccccccc}
 f_{z^3} & f_{x^3} & f_{y^3} & f_{xyz} & f_{z(x^2-y^2)} & f_{x(z^2-y^2)} & f_{y(z^2-x^2)} \\
 & d_{z^2} & d_{xz} & d_{yz} & d_{x^2-y^2} & d_{xy} & \\
 & & p_z & p_x & p_y & & \\
 & & & s & & &
 \end{array}$$



$$\begin{aligned}
 Y_l^m(\theta, \varphi) &= \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \\
 P_l^{|m|}(x) &= \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \\
 P_l(x) &= \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l \\
 P_l^{|m|}(x) &= (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)
 \end{aligned}$$



با افزایش m چگالی احتمال از طرف محور z دور و به سمت محور x نزدیک می شود.

وقتی که $|m|=l$ آنگاه:
 $|P_{l,m}(\cos(\theta))|^2 = \sin^2 l \theta$
 که در این صورت تابع موج حول $\theta = \pi/2$ پیک می زند.

با افزایش l توزیعهای ابر الکترونی سه بعدی به مدارهای مسطح کلاسیکی نزدیک می شوند:

برای سادگی فرض کنید که $|m|=l$ باشد:

$$L_z = m\hbar$$

$$L_z^2 = l^2 \hbar^2$$

$$L_z^2 \propto l^2$$

$$L_x^2 + L_y^2 = l(l+1)\hbar^2 - l^2\hbar^2$$

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

$$L_x^2 + L_y^2 = l\hbar^2$$

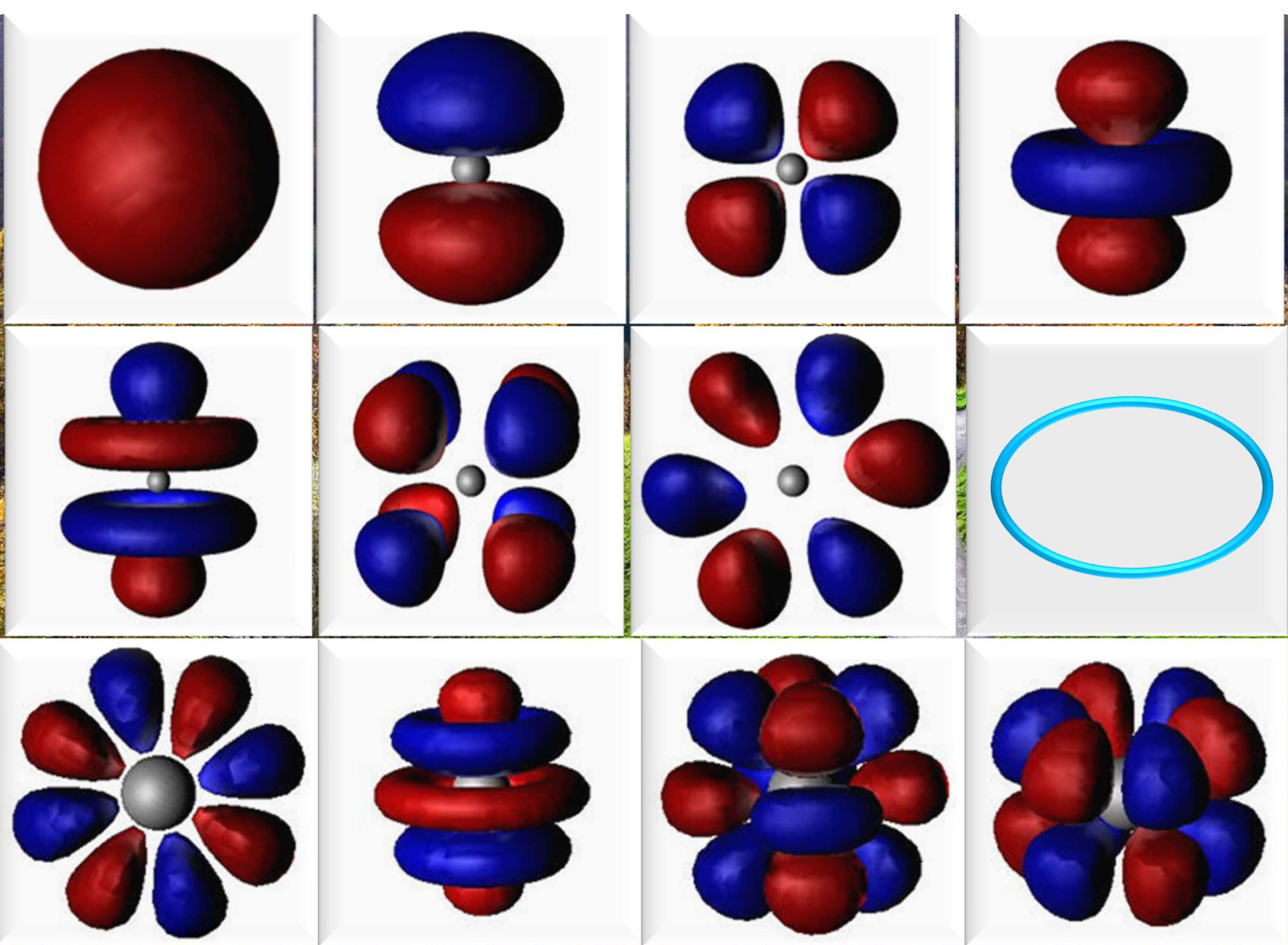
$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2$$

$$L_x^2 + L_y^2 \propto l$$

بنابراین با افزایش l اختلاف l^2 و l افزایش می یابد.

افزایش این اختلاف سبب می شود که اندازه اندازه حرکت مداری در راستای محور z ها نسبت به اندازه اندازه حرکت مداری در صفحه xy برای l های بزرگ افزایش یابد.

لذا توابع توزیع ابر الکترونی از حالت سه بعدی (ناشی از دوران در هر سه جهت کارتری) به یک مدار دو بعدی مسطح واقع در صفحه xy (ناشی از غالب بودن میزان اندازه حرکت مداری در راستای z) تبدیل می شوند: (شکلهای صفحه بعد را ببینید:)



د) با توابع موج داده شده می توان مقادیر چشمداشتی زیر را حساب کرد:

$$\langle r^k \rangle = \int_0^\infty dr r^{2+k} [R_{nl}(r)]^2$$

تمرین: مقادیر چشمداشتی زیر را با استفاده از رابطه فوق و تابع موج شعاعی محاسبه نمایید:

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{na_0}$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2Z^2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{Z^2}{a_0^2 n^2 (l + \frac{1}{2})}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^2 n^3 (l + \frac{1}{2})(l+1)}$$

نکته: اگر اتم هیدروژن در حالت زمینه باشد آنگاه الکترون در شعاع بور بیشترین احتمال حضور را دارد لذا اگر بنویسیم:

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$$

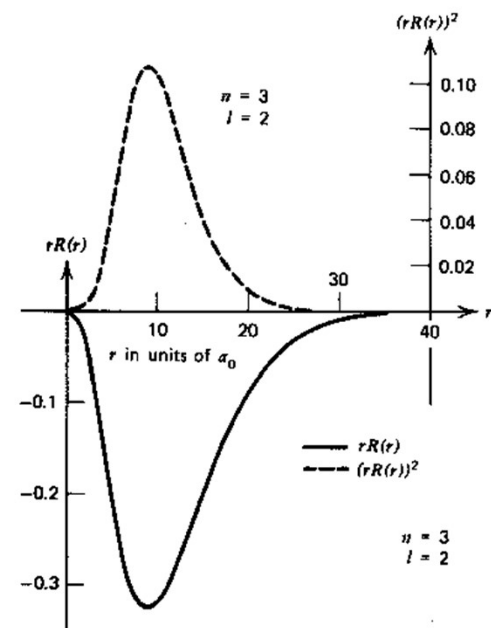
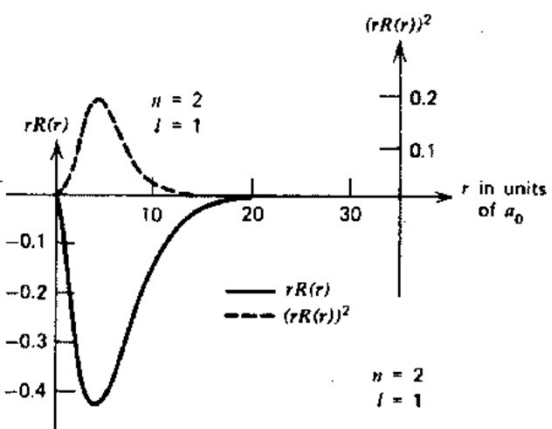
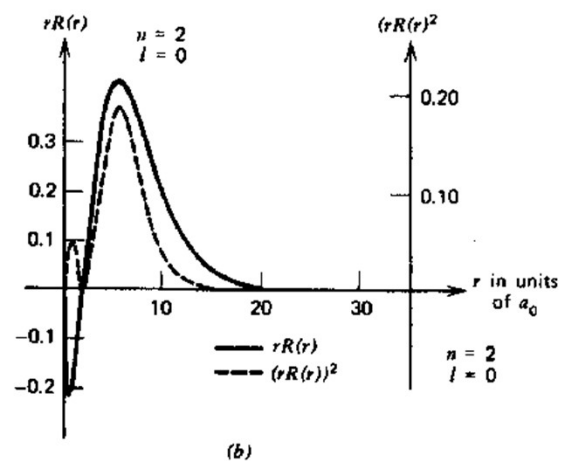
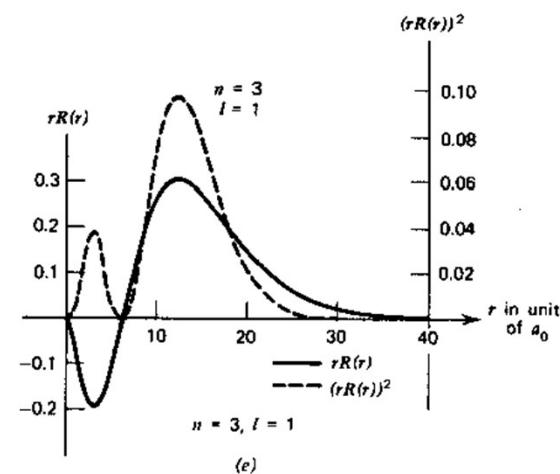
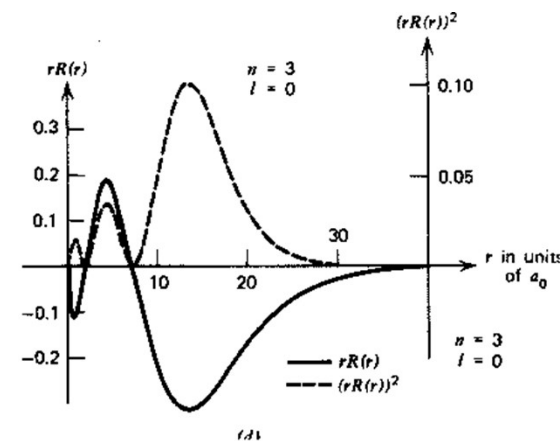
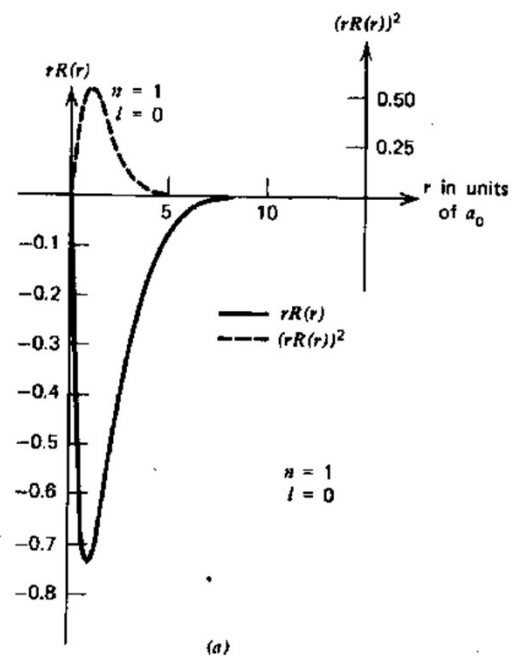
$$\langle r^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle = 3a_0^2$$

و چون در حالت زمینه تقارن کروی هم وجود دارد، لذا خواهیم داشت:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2Z^2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]$$

که این جواب با معادله زیر سازگار است:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 1^2}{2 \cdot 1^2} [5 + 1 - 0] = 3a_0^2$$



$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{32} = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{31} = \frac{2\sqrt{2}}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2Zr}{3a_0} \right) \left(1 - \frac{1}{4} \frac{2Zr}{3a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{1}{6} \left(\frac{2Zr}{3a_0} \right)^2 \right) e^{-Zr/3a_0}$$

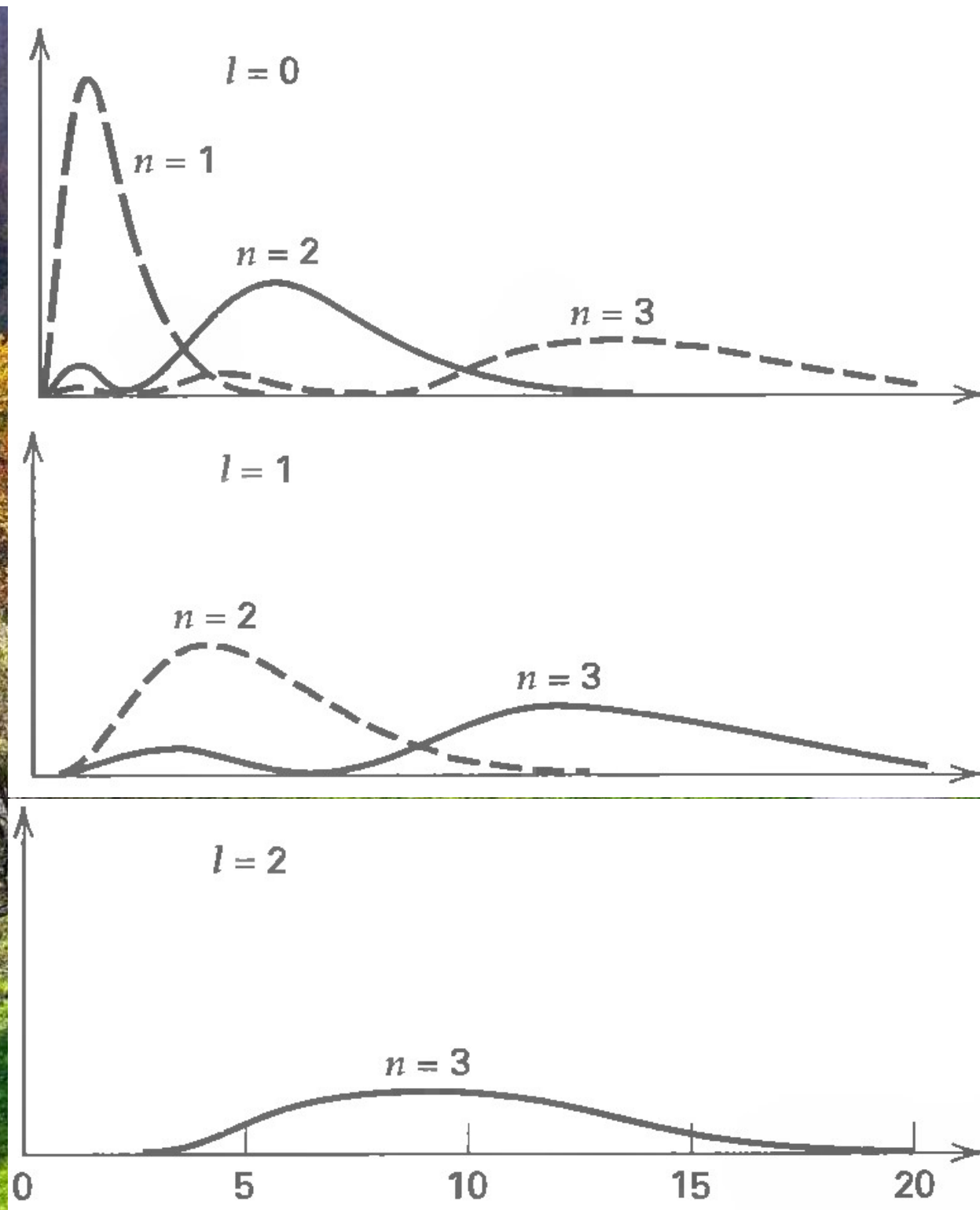
$$\Psi(1s) = 2a_0^{-1.5} e^{\frac{-r}{a_0}}$$

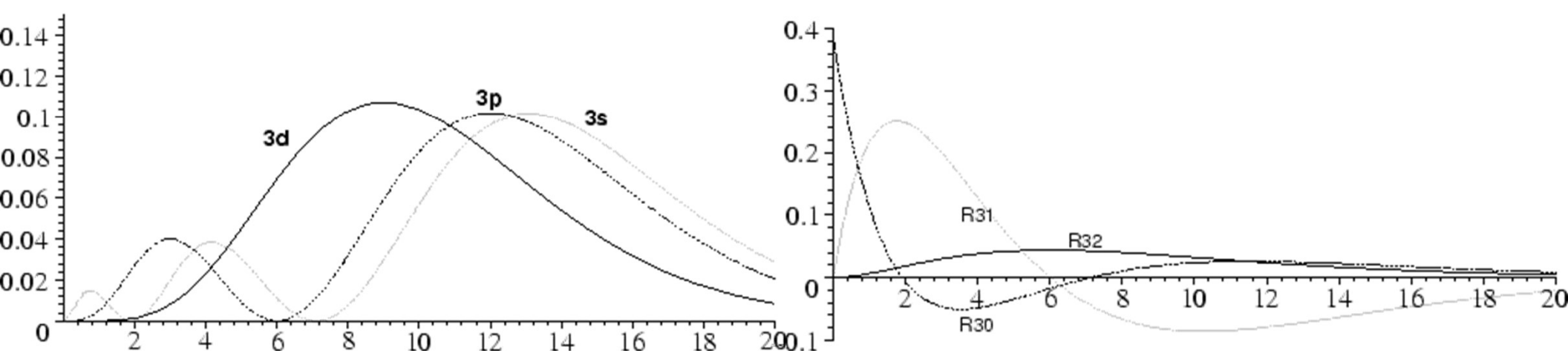
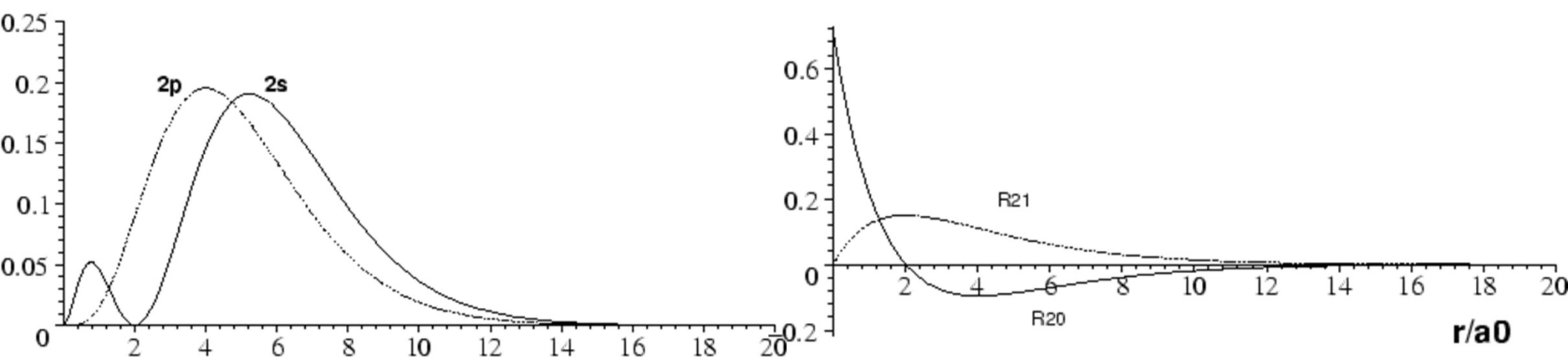
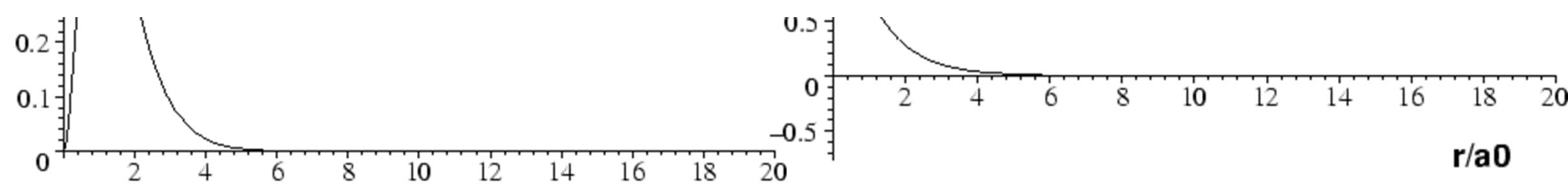
$$\Psi(2s) = \frac{1}{\sqrt{8}} a_0^{-1.5} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{\frac{-r}{2a_0}}$$

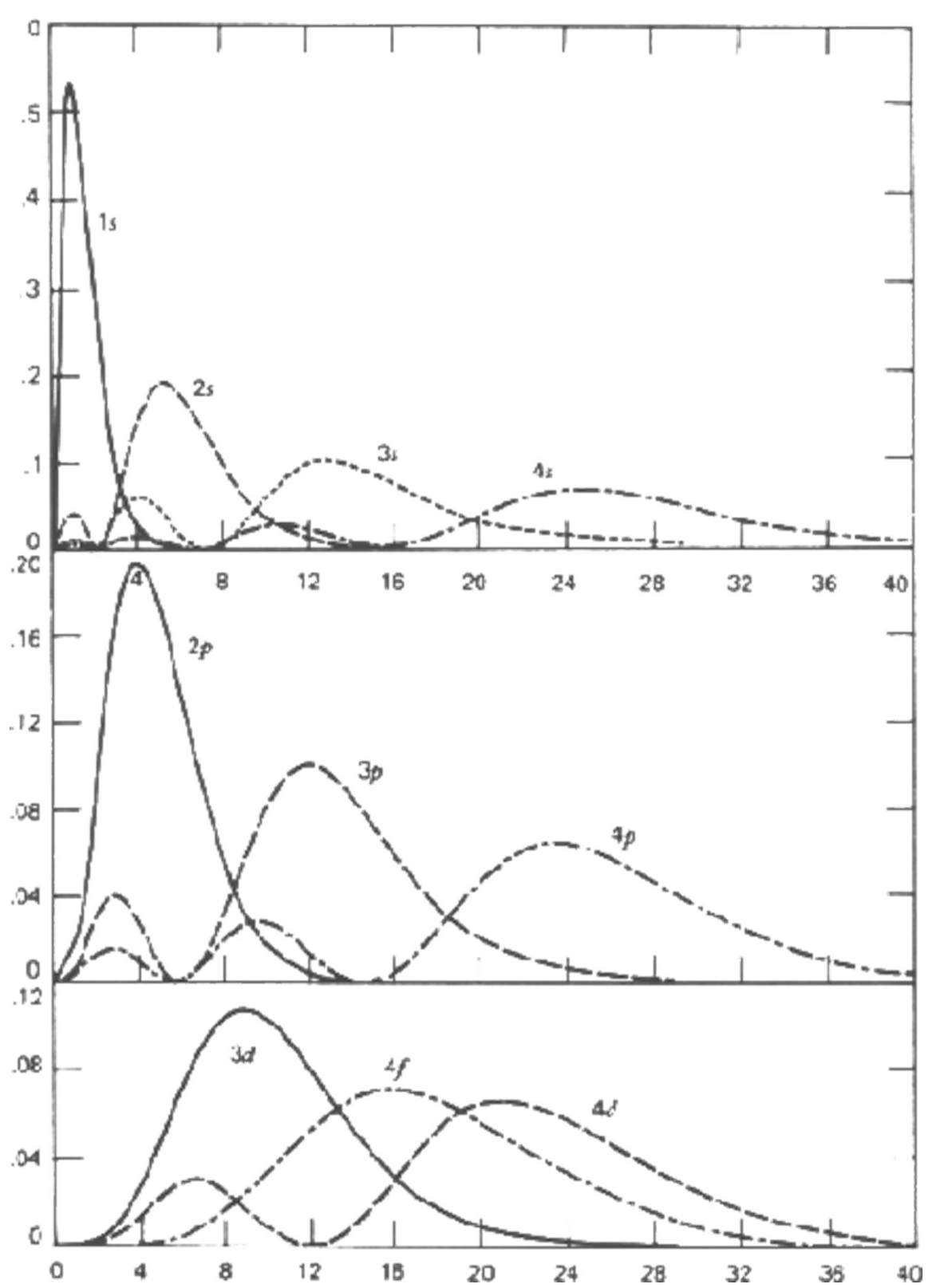
$$\Psi(2p) = \frac{1}{\sqrt{24}} a_0^{-1.5} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{\frac{-r}{2a_0}}$$

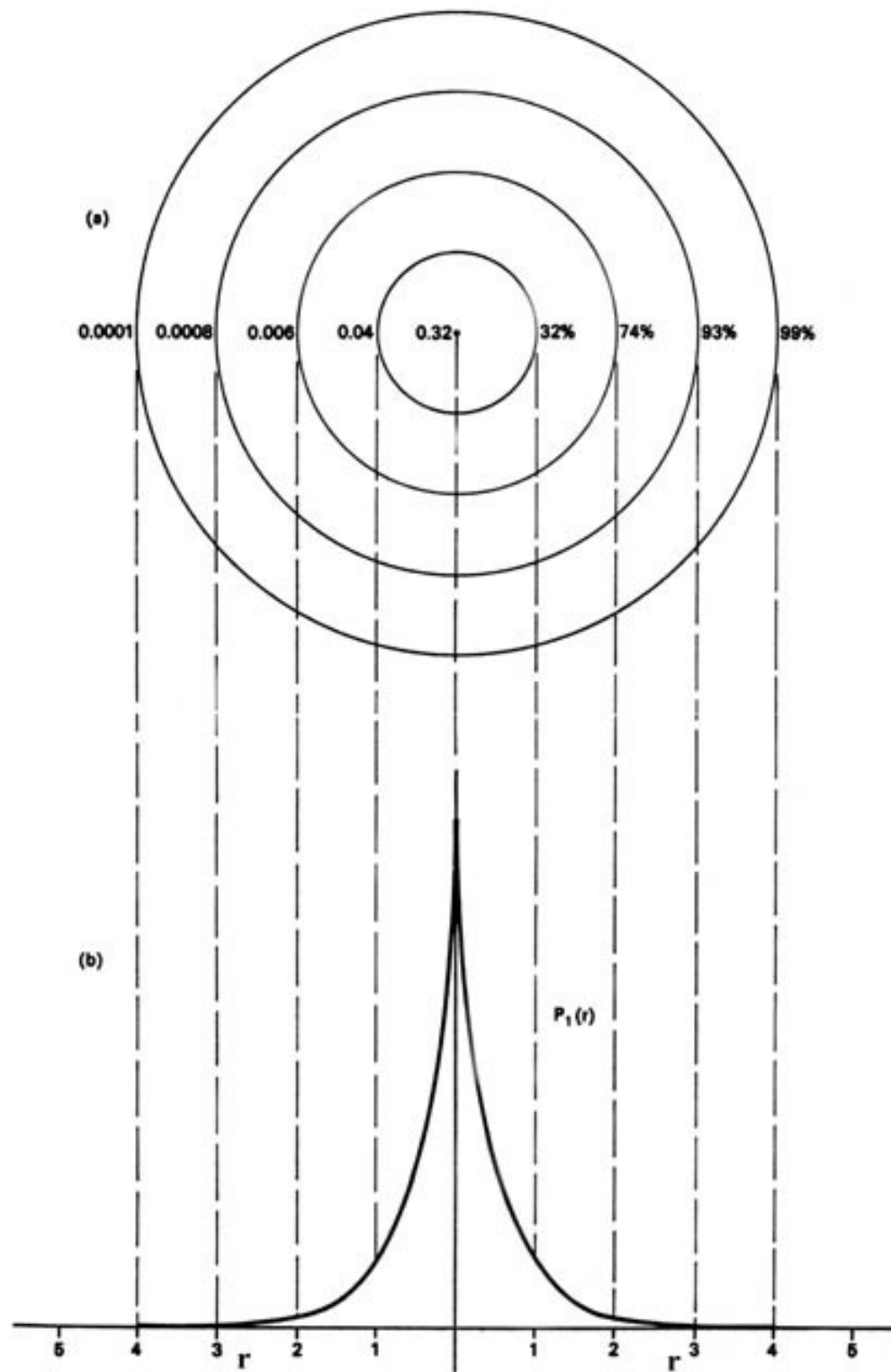
$$R_{n,n-1} \propto r^{n-1} e^{-Zr/na_0}$$

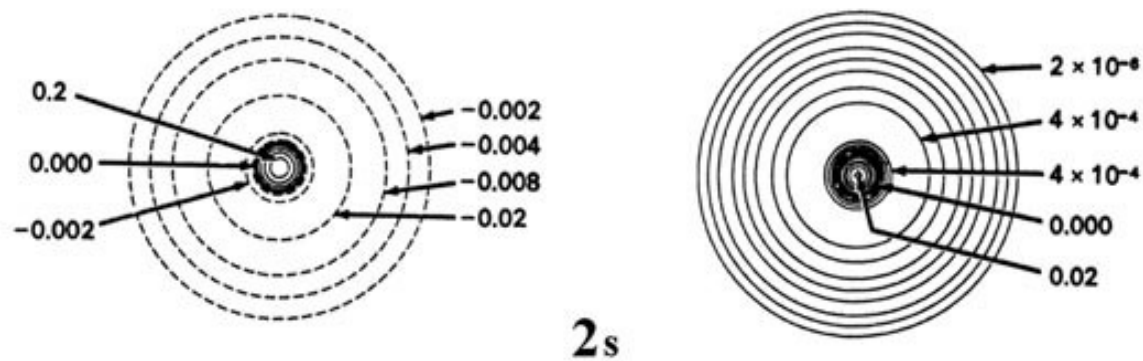
$$\int_0^\infty r^2 R_{n\ell}^* R_{n\ell} dr = 1$$



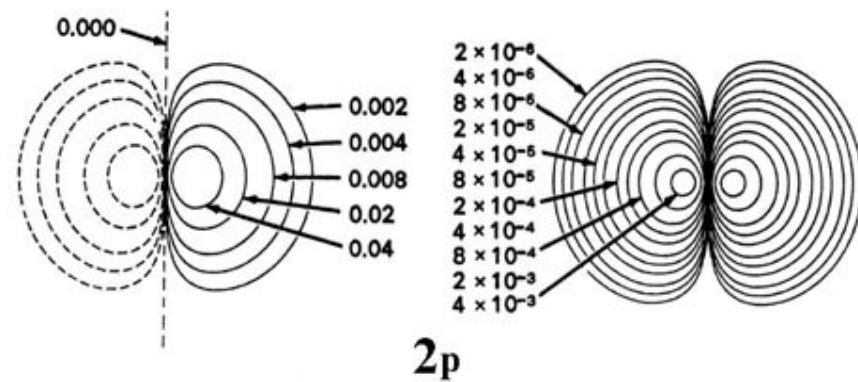




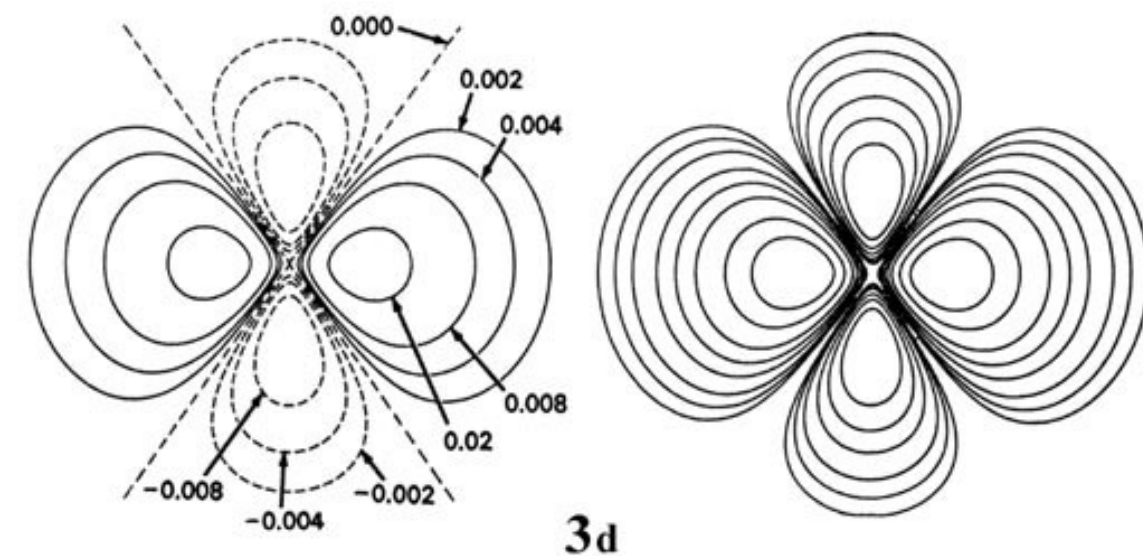




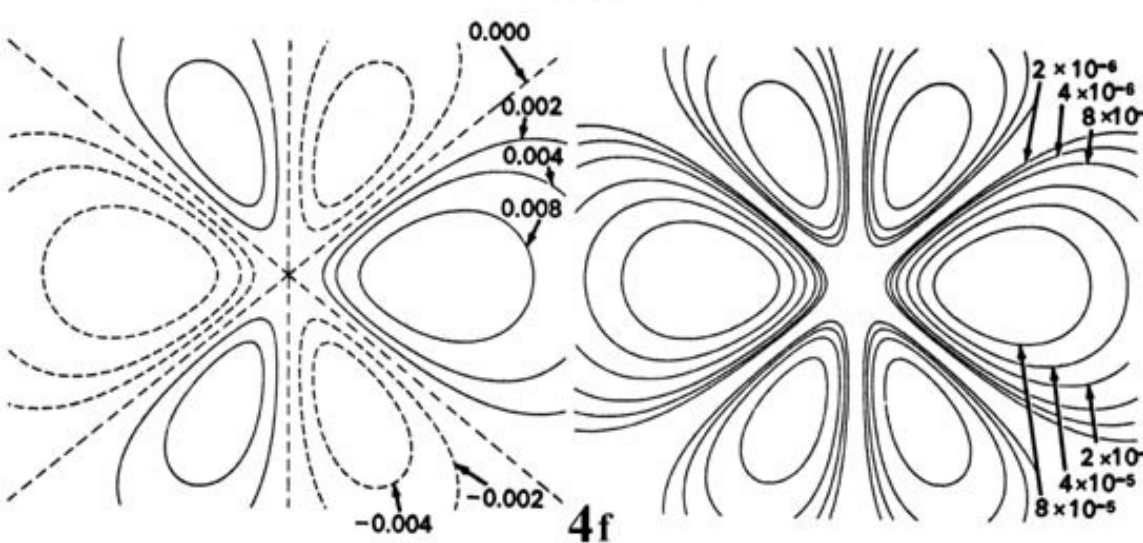
2s



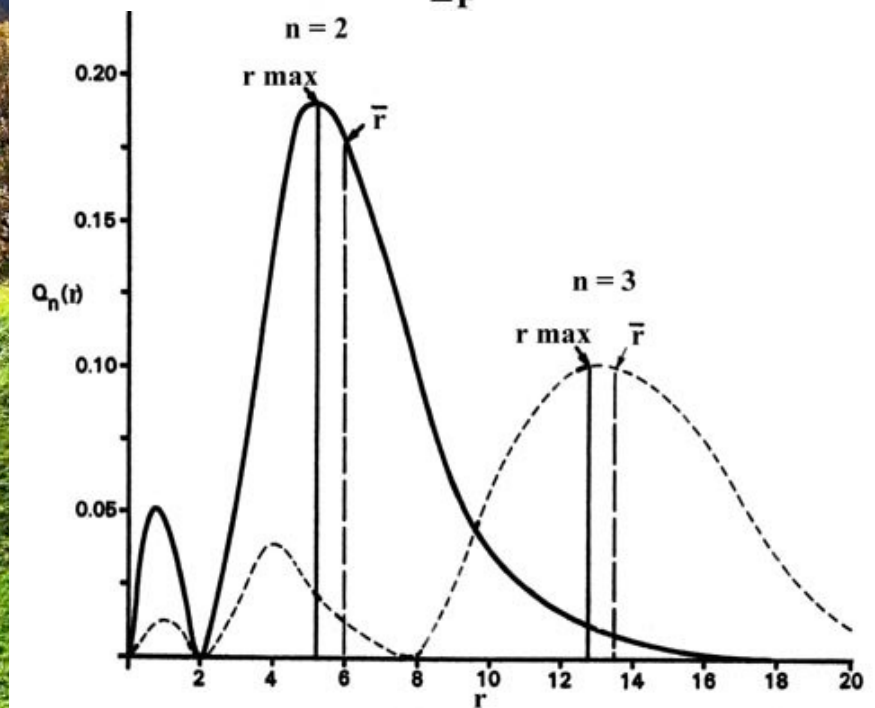
2p



3d



4f



تست 1 (کنکور کارشناسی ارشد سال 1377): در اتم هیدروژن تعداد حالت‌های کوانتومی $n \leq 5$ کدام است؟

1) 55

2) 60

3) 110

4) 120

تعداد کل تبه‌گنیها

$$2 \times \sum_{l=0}^{n_i-1} (2l+1) = 2n_i^2$$

تعداد کل حالتها

$$2 \times \sum_{n_i=1}^5 \sum_{l=0}^{n_i-1} (2l+1) = 2 \sum_{n_i=1}^5 n_i^2$$

$$= 2(1^2 + 2^2 + 3^2 + 4^2 + 5^2) = 110$$

تست 2 (کنکور کارشناسی ارشد سال 1379): تابع موج اتم هیدروژن در حالت $m=0$ و $l=1$ و $n=2$ به صورت زیر است:

$$\Psi_{210} = \frac{1}{2\sqrt{\pi} (2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos \theta$$

محتملترین فاصله الکترون از هسته در این حالت چقدر است؟

4) $4a_0$

3) a_0

2) $2a_0$

1) $5a_0$

$$P(r) \propto r^{2n} e^{-\frac{2Zr}{na_0}}$$

$$r = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

$$\frac{dP(r)}{dr} = \left(2nr^{2n-1} - \frac{2Z}{na_0} r^{2n} \right) e^{-\frac{2Zr}{na_0}} = 0$$

$$r = \frac{2^2 a_0}{1} = 4a_0$$

تست 3 (کنکور کارشناسی ارشد سال 137?): اتم پوزیترونیم سیستم مقید ناپایداری متشکل از یک پروتون با بار $+e$ (با جرمی برابر الکترون) و یک الکترون است. می توان با استفاده از مدل بور مقایسه ای بین این اتم و اتم هیدروژن به عمل آورد. با توجه به این که جرم پرتون تقریبا 1840 برابر جرم الکترون است کدام گزینه درست است؟

(1) اندازه انرژی حالت پایه اتم پوزیترونیم بیشتر از اتم هیدروژن است.

(2) سرعت مداری الکترون در اولین حالت مجاز هر دو اتم بیشتر است.

(3) شعاعا اولین حالت مجاز برای الکترون در هر دو اتم یکسان است.

(4) ممنتوم زاویه ای مداری الکترون در اولین مدار مجاز اتم هیدروژن بیشتر از مقدار این کمیت در اتم پوزیترونیم است.

$$m_e = m$$

$$M_p = M$$

$$\mu_p = \frac{m m}{m + m} = \frac{m}{2}$$

$$\mu_H = \frac{m M}{m + M} = \frac{m (1840 m)}{1840 m + m} = \frac{1840 m}{1841} \approx m$$

$$E_H = -\frac{1}{2} \mu_H c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$$

$$E_p = -\frac{1}{2} \mu_p c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$$

$$\mu_p < \mu_H$$

$$|E_H| > |E_p|$$

یعنی E_H منفی تر و بنابراین پایدارتر است، پس گزینه 1 نمی تواند صحیح باشد.

$$F = \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow r = \frac{Ze^2}{mv^2} \quad E = T + V = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

$$L = mvr = n\hbar \quad = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r}$$

$$mv \frac{Ze^2}{mv^2} = n\hbar \Rightarrow v = \frac{Ze^2}{n\hbar}$$

$$E = -\frac{1}{2}Ze^2 \frac{mZe^2}{n^2\hbar^2}$$

$$r = \frac{Ze^2}{m \left(\frac{Ze^2}{n\hbar} \right)^2} = a_0 n^2$$

$$= -\frac{mZe^4}{n^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mZe^2}$$

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

$$\hbar\nu = E_{n+1} - E_n$$

چون سرعت
مستقل از جرم
است.

$$v = \frac{Ze^2}{n\hbar} \Rightarrow v_H = v_P$$

$$r_P = \frac{n^2 \hbar^2}{\underbrace{\mu_P}_{\frac{m}{2}} Z e^2}$$

$$r_H = \frac{n^2 \hbar^2}{\underbrace{\mu_H}_m Z e^2}$$

$$r_P > r_H$$

$$L = m v r$$

$$L_P = \mu_P v_P r_P$$

$$L_H = \mu_H v_H r_H$$

$$\mu_P r_P = \mu_H r_H$$

مستقل از جرم است.

$$L_P = L_H$$

پس گزینه 4 درست است.