

الباب الثالث

الصياغة العامة لميكانيكا الكم

إن حقيقة إظهار الإلكترونات والجسيمات المايكروسكوبية الأخرى للطبيعة المزدوجة أي سلوك مادي وموجي ، تشير إلى أن الإلكترونات لا تتقبل قوانين الميكانيك الكلاسيكي التي تمت صياغتها من السلوك الملحوظ للأجسام المرئية .

أما نوع الميكانيك الذي تخضع له الأنظمة المايكروسكوبية فيسمى بميكانيك الكم وإن الأفكار الأساسية لميكانيكا الكم قد وضعت على شكل فرضيات **postulates** . أما اختبار مصداقية هذه الفرضيات فكان يستند على درجة التوافق بين القيم المحسوبة على أساسها مع تلك المحصل عليها عمليًا في المختبر .

وستنطرق أولاً في هذا الجزء إلى هذه الفرضيات ومن ثم سنأخذ مثلاً يوضح لنا كيفية تطبيق هذه الفرضيات .
فرضيات ميكانيكا الكم :

الفرضية الأولى :

(أ) يمكن وصف أية حالة **state** للنظام بصورة كاملة بواسطة دالة رياضية ψ (تلفظ بساي Psi) تعرف بالدالة الموجية **Wave function** أو دالة الحالة **State function** وهي دالة لإحداثيات جسيمات النظام وهي أيضاً دالة للزمن .

(ب) تمتلك الدالة ψ خاصية هي أن $\psi\psi^* dt$ تمثل احتمالية إيجاد الجسيم في حجم صغير dt (أن ψ^* هو المرادف المعقد

complex conjugate للدالة ψ) فمثلاً لنظام يحوي جسيمين فإنه وفقاً للفقرة (أ) أعلاه تكون دالة الحالة ψ

$$\psi = \psi (x_1, y_1, z_1, : x_2, z_2, t)$$

حيث x_1, y_1, z_1 هي إحداثيات الجسيم الأول و..... إلخ.

وعندما تكون الخصائص الملحوظة غير معتمدة على الزمن فإن الدالة التي تصف مثل هذه الحالة تسمى بدالة الموجة غير المعتمدة على الزمن (أي أنها دالة للإحداثيات فقط) أما الكمية $\psi^2 d\tau$ (أو $\psi\psi^* d\tau$) الواردة في الفقرة (ب) فهي تعطينا التفسير الفيزيائي للدالة ψ :

فقد اقترح ماكس بورن **Max Born** في عام 1926 أن $|\psi^2|$ تعطي احتمالية إيجاد جسيم كالإلكترون مثلاً عند مواقع محددة من الفراغ وبصورة أكثر شمولية استخدم الكمية $\psi\psi^*$ للتعبير عن الاحتمالية مجيزين بذلك الدالة ψ أن يكون لها مرادف معقد .

وحتى نكون أكثر دقة نفترض أن احتمالية إيجاد الجسيم في حجم صغير $d\tau$ معطاة بـ $\psi\psi^* d\tau$ إن ψ هي دالة رياضية ولكنها تصف نظاماً فيزيائياً لذا يجب أن تكون دالة مقبولة فيزيائياً وطالما أن $\psi\psi^* d\tau$ تمثل احتمالية إيجاد الإلكترون فإن قيود الدالة المقبولة هي :

أولاً - أن تكون أحادية القيمة (أي تكون لها قيمة واحدة عند كل نقطة في الفراغ) .

ثانياً - يكون مربع الدالة قابلاً للتكامل ، أي أن :

$$\int \psi\psi^* d\tau < \infty$$

ثالثاً - إذا كان التكامل $\int |\psi|^2 d\tau$ (أو $\int \psi \psi^* d\tau$) مساوياً واحد فإن ψ يقال لها بأنها دالة متناسقة **normalized function** .

الفرضية الثانية :

لكل متغير ديناميكي **dynamic variable** ملحوظ أو كمية فيزيائية ملحوظة في النظام يوجد مؤثر هيرميتي خطي **Linear Hermitian operator** مصاحب له . وإن الخواص الفيزيائية لهذا المتغير الملحوظ يمكن استنباطها من الخواص الرياضية لذلك المؤثر .

ونلاحظ أن الخاصية الهيرميتية هي ضرورية لضمان حصولنا دائماً على أجوبة حقيقية في حساب الكميات الفيزيائية الملحوظة . وعند هذه المرحلة لا توجد حاجة في الدخول في شرح الهيرميتية .

وسوف نبحث الآن كيف نقرر صيغة أو شكل مؤثر يمثل ملحوظاً معلوماً والجواب على هذا هو اتباع القواعد التالية :

(أ) يكتب التعبير الكلاسيكي للكمية الفيزيائية الملحوظة بدلالة الإحداثيات الديكارتية والعزوم والزمن .

(ب) تجري التبديلات التالية :

أولاً - تترك الإحداثيات والزمن على حالها من دون تغيير .

ثانياً - يبذل العزم P_q (المعبر عنه بالإحداثيات الديكارتية) بواسطة المؤثر

التفاضلي : $-ih \left(\frac{\partial}{\partial q} \right)$ (حيث h تساوي $\frac{h}{2\pi}$) وإن h هو ثابت

بلانك) ولنأخذ المثال التالي :

إن الطاقة E لنظام ذي جسيم منفرد تساوي مجموع الطاقة الحركية T وطاقة الجهد V .

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{T} + \mathbf{V} \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{m} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + V(x, y, z) \end{aligned}$$

ولأجل التعبير عن الطاقة (المتغير الديناميكي) بدلالة الضغوط والإحداثيات نستخدم $\mathbf{p}_z = \mathbf{m}v_z$, $\mathbf{p}_y = \mathbf{m}v_y$, $\mathbf{p}_x = \mathbf{m}v_x$ ويصبح عندنا :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2\mathbf{m}} (\mathbf{P}_x^2 + \mathbf{P}_y^2 + \mathbf{P}_z^2) + \mathbf{V} (x, y, z)$$

إن تعبير الطاقة \mathbf{E} المعطى بدلالة الضغوط والإحداثيات يسمى بهاملتوني النظام أو الدالة الهاملتونية \mathbf{H} للنظام .

والآن نأخذ أولاً الطاقة الحركية ثم نطبق القاعدة (ب) المذكورة أعلاه :

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2\mathbf{m}} (\mathbf{P}_x^2 + \mathbf{P}_y^2 + \mathbf{P}_z^2)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{T}} &= \frac{1}{2\mathbf{m}} \left\{ \left[-i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \right]^2 + \left[-i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \right]^2 + \left[-i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial z} \right) \right]^2 \right\} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mathbf{m}} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} = -\frac{\hbar^2}{2\mathbf{m}} \nabla^2 \end{aligned}$$

أما دالة الجهد \mathbf{V} فهي دالة للإحداثيات فقط ولهذا استناداً إلى القاعدة (ب) ستبقى على حالها . وبالتالي سنكتب :

$$\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}$$

أي أن :

$$\mathbf{H} = \frac{\hbar^2}{2\mathbf{m}} \nabla^2 + \mathbf{V} \quad \dots (47)$$

الفرضية الثالثة :

نفترض أنه عندنا نظام موصوف بدالة ذاتية ψ_n eigenfunction .
وعليه فعندما نقيس الكمية الفيزيائية الملحوظة (أو للاختصار نسميها
الملحوظ) العائدة للمؤثر A فإن القيم الممكنة التي نحصل عليها هي قيم
ذاتية eigenvalues a_n للمعادلة التالية :

$$A\psi_n = a_n \psi_n \quad \dots (48)$$

وهذه الفرضية تعني أنه إذا قسنا الملحوظ a فسوف يمكننا الحصول
على قيم مضبوطة له فقط عندما يكون النظام في حالة ذاتية eigen state
لمؤثر مرتبط بالملحوظ a .

فمثلاً نأخذ مسألة حساب الطاقات E (وهي القيم الذاتية a_n)
المسموح بها في نظام ذري أو جزيئي موصوف بدالة ذاتية ψ لمؤثر الطاقة
الكلية (أي المؤثر الهاملتوني H) وكما يلي :

حيث في هذه الحالة نعيد كتابة معادلة (48) بالشكل التالي :

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad \dots (49)$$

والآن نعوض معادلة (47) في معادلة (49) حيث ينتج

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = 0 \quad \text{لجسيم منفرد الآتي :}$$

ويمكن ترتيب هذه المعادلة إلى الصيغة التالية :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + (E - V) \psi = 0 \quad \dots (50)$$

وهذه المعادلة تسمى بمعادلة شرودنجر اللازمينية (أي غير المعتمدة
على الزمن) لنظام ذي جسيم منفرد .

الفرضية الرابعة :

في حالة كون النظام غير موصوف بدالة ذاتية فإن معدل **average** عدد كبير من القياسات الملحوظ (مرتبط بمؤثر A) يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية :

$$\langle A \rangle_{\text{average}} = \frac{\int \psi_x^* A \psi_s d\tau}{\int \psi_x^* \psi_s d\tau} \quad \dots (51)$$

حيث ψ هي الدالة الموجية للنظام (وهي ليست دالة ذاتية)
أما $\langle A \rangle_{av}$ فتدعى بقيمة التوقع **expectation value** أو معدل القيمة **average value** للكمية المرتبطة بالمؤثر \hat{A} .
ولنأخذ المثال التالي :
مثال (٧) :

بين أن الدالات الموجية $\psi_n = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a}$ ليست دالات ذاتية لمؤثر العزم \hat{P}_x . ثم احسب معدل القيمة للكمية المرتبطة بالمؤثر \hat{P}_x لجسيم يتحرك على اتجاه x في داخل صندوق (حيث a هنا تمثل طول الصندوق) .

الحل :

أولاً - نجعل المؤثر \hat{P}_x (وهو يساوي $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$) يؤثر في الدالات ψ_n وإن كانت نتيجة هذا التأثير ظهور نفس الدالة ψ_n مضروبة بمقدار ثابت . فإن في مثل هذه الحالة ستكون دالات ذاتية ولكن عدم ظهورها يعني أنها ليست دالات ذاتية ولنرى كالاتي :

$$\hat{P} \psi_n = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left[\left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \right]$$

$$= -i\hbar \left(\frac{n\pi}{a} \right) \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos \frac{n\pi x}{a}$$

وهكذا يتضح أن ψ_n ليست دالات ذاتية للمؤثر \hat{P}_x .
ثانياً - نوجد معدل القيمة باستخدام معادلة (51) وكما يلي :

$$\langle \hat{P}_x \rangle_{av} = \frac{\int_0^a \psi_n \hat{P}_x \psi_n dx}{\int_0^a \psi_n^2 dx}$$

ونحسب البسط فقط لأن المقام يساوي واحداً لدالات متناسقة
(انظر الفرضية الأولى) :

$$\langle \hat{P}_x \rangle_{av} = \int_0^a \left[\left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \right] \left[-i\hbar \left(\frac{n\pi}{a} \right) \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos \frac{n\pi x}{a} \right] dx$$

$$= -i\hbar \left(\frac{2n\pi}{a^2} \right) \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \cos \frac{n\pi x}{a} dx$$

$$= \left(-\frac{2i\hbar n\pi}{a^2} \right) \left(\frac{a}{2n\pi} \right) \left[\sin^2 \frac{n\pi x}{a} \right]_0^a = 0$$

وهذا يشير إلى أن عدداً كبيراً في القياسات لـ \hat{P}_x على أنظمة متماثلة
سيعطي معدل قيمة للعزم تساوي صفراً .

وهناك عدد آخر من الفرضيات ولكننا سنكتفي بالفرضيات
الأربع المذكورة أعلاه حيث ستكون كافية من أجل اشتقاق والحصول
على خواص العديد من أنظمة ميكانيكا الكم . ومن بين أنظمة ميكانيكا
الكم البسيطة هي :

والمهتز التوافقي **Harmonic oscillator** والدوار الصلب
Rigid Rotator وذرة الهيدروجين وإلخ . وسوف نتطرق إلى تطبيقات
 الفرضيات على بعض من هذه الأنظمة .

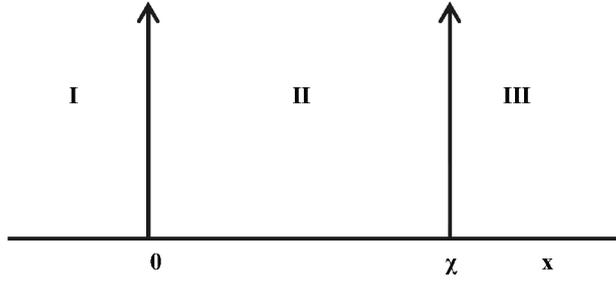
جسيم في صندوق :

إن أبسط الأنظمة ذات الأهمية الفيزيائية هو ذلك لجسيم مجبر على
 الحركة في منطقة محددة من الفراغ وقد أخذنا هذه المنطقة المحددة على
 أساس أنها صندوق متوازي المستطيلات أبعاده الثلاث هي **a, b, c** . إن
 تحديد منطقة حركة الجسيم في الفراغ يتم بجعل الطاقة الكامنة خارج تلك
 المنطقة تساوي ∞ (ما لانهاية) .

أما الطاقة الجهد ضمن المنطقة المذكورة أعلاه فهي ثابتة (وقد
 أخذت على أساس أنها تساوي صفراً عند كل نقطة من مسار الجسيم ما عدا
 النقاط الحدودية أي عند نقاط تلاقي أضلاع الصندوق .

والآن إذا استخدمنا النظام الإحداثي الديكارتي وجعلنا مركزه عند أحد
 رؤوس الصندوق . عندئذ ستكون المحاور **X, Y, Z** ممتدة على طول أضلاع
 الصندوق **a, b, c** على التوالي .

ولننظر أولاً في حركة جسيم ذي كتلة **m** مجبر على الحركة
 في اتجاه واحد . وليكن الاتجاه **x** ومثالاً على هذا النظام هو إلكترون
 مجبر على حركة في رابطة بين ذرتين والشكل التالي يوضح طاقة
 الجهد لمثل هذا النظام .



طاقة الجهد لجسيم في صندوق (وعلني محور واحد)

والآن ندون سلوك طاقة الجهد كالاتي :

تكون $V(x) = 0$ عندما تكون $0 < x < a$.

وتكون $V(x) = \infty$ عندما تكون $x \leq 0$ أو $x \geq a$.

والآن سوف ننظر في الحالات ذات طاقة (هذه الحالات تسمى الحالات المستقرة **stationary state**) ولهذه الحالات يتم إيجاد الدالات الموجية ψ وذلك بحل معادلة شرودنجر (50) والتي نكتبها لهذا النظام بالصيغة التالية :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - V) \psi = 0 \quad \dots (52)$$

ولنأخذ أولاً احتمال وجود الجسيم خارج الصندوق حيث $V = \infty$

وتصبح المعادلة أعلاه كالاتي :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - \infty) \psi = 0 \quad \dots (53)$$

وبما أن E هي بوضوح صغيرة جداً بالمقارنة بـ ∞ لذا ستهمل

وتأخذ المعادلة أعلاه الشكل التالي :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad \dots (54)$$

وهكذا يتضح بأنه لا توجد دالة (محددة وأحادية القيمة وبالإمكان تكامل مربعها) يمكنها أن تناسب معادلة (54) وهذا يعني أن $\psi = 0$ خارج الصندوق وبالتالي فإن احتمالية إيجاد الجسيم في تلك المنطقة تساوي صفرًا ($\psi^2 dx = 0$) . وهذا هو ما نتوقعه .

أما الآن فنأخذ افتراض وجود الجسيم داخل الصندوق حيث $V = 0$ وهنا تصبح معادلة شرودنجر (52) كما يلي :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{2mE}{\hbar^2} \psi \quad \dots (55)$$

ولأجل حل هذه المعادلة . نحتاج إلى دالة معينة عند إجراء التفاصيل لها مرتين ستعطينا مرة الدالة نفسها ولكنها ستكون مضروبة بكمية ثابتة ولنجرب الدالة الثانية :

$$\psi_{(x)} = A \sin \alpha x \quad \dots (56)$$

حيث A و α هما ثابتان .

وإذا أجرينا تفاضلاً لمعادلة (56) مرتين نسبة إلى x فإننا سنحصل على :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= - \alpha^2 A \sin \alpha x \\ &= \alpha^2 \psi \quad (\text{حيث إن } \psi = A \sin \alpha x) \end{aligned} \quad \dots (57)$$

وعند مقارنة معادلتني (55) و (57) فإننا سنرى بأن معادلة (56) هي الحل لمعادلة (55) عندما يكون :

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \dots (58)$$

ولحد الآن لم نضع أية قيود على القيم المسموحة بـ E في المعادلة الأخيرة ، وعلى أية حال فهناك قيود على الحل عند حافات الصندوق ،

حيث $\psi = 0$ وحسب الفرضية الأولى من أن الدالة يجب أن تكون أحادية القيمة وهذا يعني أنه عند $x = a, x = 0$ (أي عند الحافات) يكون :

$$\Psi_{(x)} = \Psi_{(0)} = 0 \quad \dots (59)$$

$$\Psi_{(x)} = \Psi_{(a)} = 0 \quad \dots (60)$$

القيود المعطى في معادلة (59) لا يضيف لنا شيئاً جديداً . ولكن لنر ماذا يحدث عندما نستخدم القيد الحدودي في معادلة (60) .

$$\Psi_{(a)} = A \sin \alpha a = 0 \quad \dots (61)$$

وهذه المعادلة الأخيرة تكون صحيحة فقط عندما يكون :

$$\alpha a = n\pi \quad (\text{حيث } n = 1, 2, 3, \dots \text{ إن}) \quad \dots (62)$$

والآن عند التعويض عن α من معادلة (62) في معادلة (58) ينتج لنا :

$$\frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \dots (63)$$

وبما أن $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ لذا تصبح المعادلة (63) بالشكل التالي :

$$\frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 mE}{\hbar^2}$$

ومنها نحصل على :

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \dots (64)$$

(يسمى n بعدد الكم **quantum number**) والمعادلة (64) أعلاه

توضح بأن الطاقة ستمتلك فقط قيماً منفصلة **discrete values** وهكذا ففي مسائل ميكانيكا الكم ، يؤدي تطبيق الشروط أو القيود الحدودية على حلول معادلة شرودنجر إلى ظهور أعداد الكم .

والتي بدورها تحدد الطاقة لقيم منفصلة . والآن نرجع إلى معادلة

(56) ونعوض فيها عن α من معادلة (62) لنحصل على :

$$\psi = A \sin \frac{n\pi x}{a} \quad \dots (65)$$

ولنحاول إيجاد الثابت A . ومن أجل عمل هذا نستخدم شرط التناسق المعطى في الفرضية الأولى :

وينص هذا الشرط على " أن احتمالية إيجاد الجسيم في مكان ما من الفراغ يساوي واحدًا " . وفي مثالنا هنا يكون هذا الفراغ ممثلًا بإبعاد الصندوق على اعتبار أن الجسيم غير مسموح له أن يكون خارجه . وهكذا نكتب :

$$1 = \int_0^a |\psi|^2 dx = |A|^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \quad \dots (66)$$

وعند الاستعانة بالعلاقة الجبرية التالية :

$$\sin^2 x = \frac{1}{2} (1 - \cos 2x)$$

يمكننا عندئذ تبسيط معادلة (66) كالآتي :

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{|A|^2}{2} \int_0^a \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a} \right) dx \\ &= \frac{|A|^2}{2} (a) \end{aligned}$$

وعندئذ سيكون :

$$|A| = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \quad \dots (67)$$

إن ثابت التناسق A يمكن أن يأخذ $+\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}$ أو $-\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}$

ولكن الشائع هو تبني الجذر التربيعي الموجب . وهكذا فإن النتائج النهائية لجسيم مجبر على الحركة في اتجاه واحد داخل الصندوق وتحت جهد $V = 0$ هي :

$$E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \quad (a)$$

$$\Psi_{(x)} = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad \dots (68)$$

وعند النظر في معادلة الطاقة E_x السابقة يمكننا أن نستنتج أنه كلما زادت قيمة a فإن الطاقة الحركية E ستقل (لأن طاقة الجهد صفر).

وإذا كانت جميع العوامل الأخرى ثابتة ، فإنه كلما كبرت المنطقة التي يتحرك فيها الإلكترون فإنه سيمتلك طاقة حركية أقل . فإذا كلما زاد التحدد في منطقة حركة الإلكترون (mor localized) . فإنه سيمتلك طاقة حركية أكبر .

وكما هو معروف أن انخفاض طاقة نظام زيادة ثباتية أو استقرارية **stability** ذلك النظام . وهكذا فإن الإلكترونات العائدة لمنطقة محددة ستعمل على جعل النظام أقل استقرارية من تلك الإلكترونات في نظام لها حرية الحركة فوق منطقة أكبر (delocalized) ومن الأمثلة على النوع الأخير هو حركة الإلكترونات في الجزيئات العضوية الأورمانية .

المقارنة بين صورتَي ميكانيكا الكم والميكانيكا الكلاسيكية :

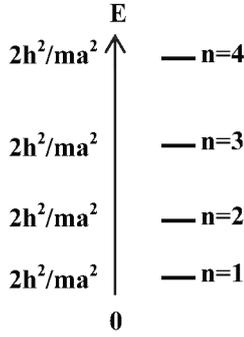
أولاً - فالجسيم وفقاً للصورة الكلاسيكية يمكنه التحرك هنا

وهناك في الصندوق وبأي طاقة غير سالبة القيمة ، أي أن E

كلاسيكياً تأخذ أي عدد من صفر وصاعداً أما الطاقة E

وفقاً لميكانيكا الكم فإنها تقبل فقط القيم المعطاة بالمعادلة (64)

لاحظ الشكل التالي :



فالطاقة إذن هي مكممة تأخذ قيما محددة منفصلة في ميكانيكا الكم في حين تكون مستمرة في الميكانيكا الكلاسيكية .

ثانياً - إن أقل طاقة **minimum energy** وفقاً للصورة الكلاسيكية تساوي صفراً ولكن في ميكانيكا الكم يمتلك الجسم في الصندوق أقل طاقة تساوي $\frac{h^2}{8ma^2}$ وهي أكبر من صفر وهذه الطاقة تسمى طاقة النقطة صفر (**zero-point energy**) .

كما أن ظهور هذه القيمة هو نتيجة متوقعة من مبدأ اللادقة لهايزنبرج :

فلو افترضنا أن الجسم يمكنه أن يمتلك طاقة تساوي صفراً ، وبما أن طاقة الجسم داخل الصندوق جميعها طاقة حركية فهذا يعني أن سرعته v_x وبالتالي ضغطه $P_x = mv_x$ سوف يساوي صفراً أيضاً .

ومن هذا يتضح أننا عندما ضغط محدد بدقة ويساوي صفراً وبالتالي فإن اللادقة في الضغط ΔP_x سوف تساوي صفراً . ووفقاً لمبدأ اللادقة المعطى في معادلة (18) ستكون اللادقة في الموقع Δx مساوية ∞ .

ولكننا نعرف أن الجسيم هو في مكان ما بين $x = 0$, $x = a$ لذا فإن Δx لا يمكنها أن تتجاوز a وعلى هذا الأساس لا يمكن للطاقة أن تساوي صفراً لجسيم في صندوق .

ولنتأكد من مبدأ اللادقة للحالة المستقرة **ground state** التي لها $n = 1$ وهي أقل حالة طاقة . ولنأخذ $\Delta x = a$. أما طاقة الحالة المستقرة هنا تكون جميعها طاقة حركية (على اعتبار أن طاقة الجهد تساوي صفراً) أي أن :

$$\frac{h^2}{8ma^2} = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{m^2v_x^2}{2m} = \frac{P_x^2}{2m}$$

ومنها نحصل على :

$$P_x = \pm \frac{h}{2a}$$

وهي تعود إلى حركة الجسيم إلى اليمين أو إلى اليسار .
وعندئذ تعطى اللادقة في الضغط Δp_x كالاتي :

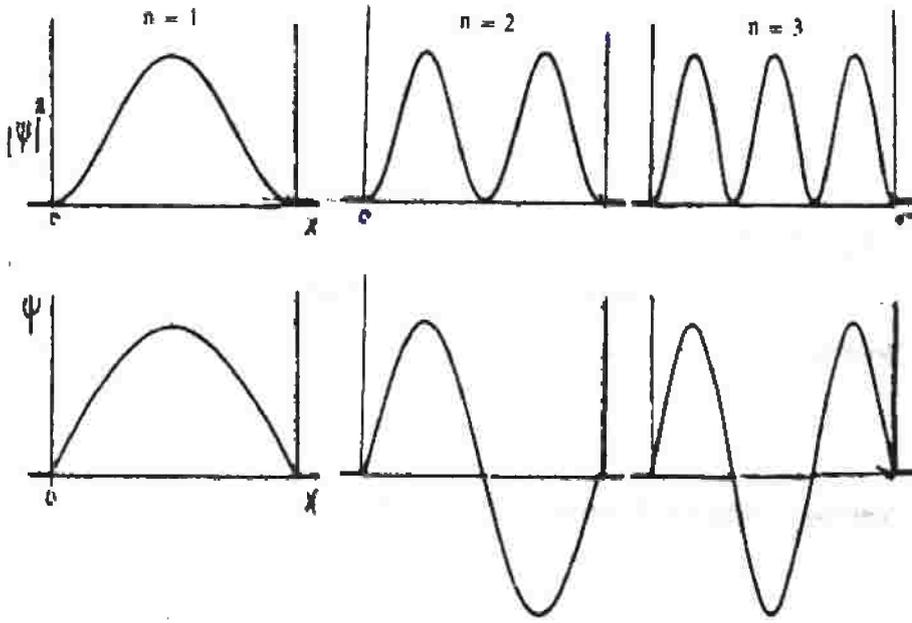
$$\Delta P_x = \frac{h}{2a} - \left(-\frac{h}{2a} \right) = \frac{h}{a}$$

وإن حاصل ضرب اللادقة في الموقع الضغط هو :

$$\Delta_x \Delta_{p_x} = a \cdot \frac{h}{a} = h \quad \dots (69)$$

وهذه المعادلة في توافق مع معادلة مبدأ اللادقة (18) .

ثالثاً - إن الشكل التالي يعطي تمثيلاً تخطيطياً للدالات الموجية ψ وتراكيز الاحتمالية $|\psi^2|$ للحالات المستقرة الثلاث الأولى وهي الحالات التي لها : ($n = 1, 2, 3$) لجسيم في صندوق ومازلنا نعمل باتجاه واحد :



الدالات الموجبة وتراكيز الاحتمالية لأقل ثلاث حالات مستقرة لجسيم في صندوق

وفقاً للتصور الكلاسيكي تكون جميع المواقع لجسيم في صندوق محتملة بالتساوي أي أن تراكيز الاحتمالية يكون منتظماً ومتجانساً على عكس ما يظهره ميكانيكا الكم ، حيث إن تركيز الاحتمالية هو غير منتظم ولكنه يظهر تذبذبات . **Oscillations** .

وعند الحد الذي فيه تكون أعداد الكم n الواصفة للنظام كبيرة جداً تقترب التذبذبات في $|\psi^2|$ من بعضها البعض أكثر فأكثر وبالتالي تصبح درجة من التقارب يصعب تمييزها أي أننا سنصل إلى نتيجة مماثلة لتلك الكلاسيكية ذات تركيز الاحتمالية المنتظم .

رابعاً - إن النقطة التي عندها تصبح الدالة الموجية صفراً تسمى العقدة **node** وإن عدد العقد يزداد بمقدار 1 لكل زيادة في n .

ولقد أبدت وجهة النظر الكلاسيكية دهشة كبيرة حول وجود العقد في الدالات :

فمثلاً لحالة $n = 2$ يصعب إدراك كيف يمكن أن يتواجد الجسيم في النصف الأيسر من الصندوق أو في نصفه الأيمن .

وما ينبغي ذكره هنا هو التأكيد على أن سلوك المايكروسكوبية كإلكترونات لا يمكن تفسيره بدلالة نماذج يمكن للشخص تصورها إن تخيلها وسنكتفي بهذا القدر من المقارنة بين صورتي ميكانيكا الكم الكلاسيكي . ولنأخذ بعضاً من الأمثلة :

مثال (٨) :

احسب الطاقة بين أقل مستويين طاقيين ($n = 1$, $n = 2$) الكل مما يلي :

أ- كرة كتلتها 50 g تتحرك على طريق طوله 100 m .

ب- دقيقة ألفا (أي نواة الهيليوم) المتحركة في أنبوبة المعجل طولها 10 m .

ج- إلكترون في رابطة طولها 1.5 \AA ($1.5 \times 10^{-10} \text{ m}$) وثم قارن بين النتائج .

الحل :

أ- نستخدم معادلة (64) .

$$E_1 = \frac{(1)^2 (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{8 (50 \times 10^{-3} \text{ kg}) (100 \text{ m})^2} = 1.097 \times 10^{-70} \text{ J}$$

$$E_2 = 2^2 E_1 = 4.388 \times 10^{-70}$$

ب- كتلة دقيقة ألفا نحصل عليها من :

$$m = \frac{M}{N} = \frac{4 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} = 0.66 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

والآن نجد E_1, E_2 بنفس الطريقة في (أ) :

$$E_1 = \frac{(1)^2 (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{8(0.66 \times 10^{-26} \text{ kg})(10 \text{ m})^2} = 8.26 \times 10^{-44} \text{ J}$$

$$E_2 = 4E_1 = 33.0 \times 10^{-44} \text{ J}$$

$$E_1 = \frac{(1)^2 (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{8(9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.5 \times 10^{-10})^2} = 2.68 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (\text{ج})$$

$$E_2 = 4E_1 = 10.7 \times 10^{-18} \text{ J}$$

ويتضح مما تقدم أعلاه بأن المسافات الطاقية بين المستويات ذات الأهمية هي فقط المبينة في (ج) . في حين تكون أ و ب صغيرة جداً .

فإذا حولنا الطاقات من وحدات جول بالجزء (الناتجة أعلاه) إلى وحدات جول بالمول فإن E_1, E_2 في (ج) تعطي كالتالي :

$$E_1 = 2.68 \times 10^{-18} \text{ J / molecule} = (2.68 \times 10^{-18}) (6.023 \times 10^{23}) = 1.61 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_2 = 10.7 \times 10^{-18} \text{ J / molecule} = 6.44 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$$

وبالمقارنة مع الطاقة الحرارية RT , Thermal energy عند درجة حرارة الغرفة (أي إنها $RT = 2.48 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$) يتبين أن الطاقات التي تخص جسيمات صغيرة محددة لمناطق صغيرة هي التي تكتسب أهمية في القياسات والتشخيص .

مثال (٩) :

أوجد الطول الموجي للضوء المنبعث عندما يقفز جسيم (في صندوق وعلى اتجاه واحد) كتلته $1 \times 10^{-27} \text{ g}$ من $n = 2$ إلى $n = 1$ علماً بأن $a = 3 \text{ \AA}$.

الحل :

إن ربط معادلة (4 - 5) : $E_2 - E_1 = h\nu$ بالمعادلة (64) يعطي :

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{2^2 h^2}{8ma^2} - \frac{1^2 h^2}{8ma^2}$$

ومنها نحصل على :

$$\nu = \frac{3h}{8ma^2}$$

وبما أن $\lambda = \frac{c}{\nu}$ إذن سيكون :

$$\lambda = \frac{8ma^2 c}{3\lambda} = \frac{8(1 \times 10^{-27} \text{ g})(3 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 (3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ s})}{3(6.626 \times 10^{-27} \text{ erg.s})}$$
$$= 1 \times 10^{-5} \text{ cm} = 1000 \text{ \AA}$$

لقد تطرقنا حتى الآن لحركة الجسيم في الصندوق على اتجاه واحد . ولنحاول الآن أخذ هذا النظام على الاتجاهات الثلاث وكما يلي :

إن معادلة شرودنجر لهذا النظام (حيث V داخل الصندوق تساوي صفراً) نكتب بالشكل التالي :

$$-\frac{h^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) = E\psi \quad \dots (70)$$

وهذه معادلة تفاضلية جزئية بثلاثة متغيرات ولأجل حلها نستخدم طريقة فصل المتغيرات separation of variables ولنحاول استخدام البديل التالي :

$$\psi = X(x)Y(y)Z(z) \quad \dots (71)$$

حيث إن التفاضل الجزئي لهذه المعادلة يعطي :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\ell^2 \psi}{\ell x^2} &= X''(x)Y(y)Z(z) \\ \frac{\ell^2 \psi}{\ell y^2} &= X(x)Y''(y)Z(z) \\ \frac{\ell^2 \psi}{\ell z^2} &= X(x)Y(y)Z''(z) \end{aligned} \right\} \quad \dots (72)$$

(حيث تعني $X''(x)$ المشتقة الثانية أي $\frac{\ell^2 \psi}{\ell x^2}$ وهكذا)

وعند تعويض معادلة (72) في معادلة (70) ومن قسمة طرفي المعادلة الناتجة على $X(x)Y(y)Z(z)$ فنحصل على :

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0 \quad \dots (73)$$

وهذه هي متطابقة تكون صحيحة لجميع قيم x, y, z ويمكن فصلها إلى ثلاث :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2mE_x}{\hbar^2} &= 0 \\ \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{2mE_y}{\hbar^2} &= 0 \\ \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2mE_z}{\hbar^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \dots (74)$$

وكما هو واضح من أعلاه . إننا من أجل تحقيق المتطابقة فقد حللنا الحد الثابت $\frac{2mE}{\hbar^2}$ وذلك بكتابة E بالشكل التالي :

$$E = E_x + E_y + E_z \quad \dots (75)$$

وإن كل معادلة في (74) هي نفس معادلة شرودنكر
انظر معادلة (55) لجسيم في صندوق وعلى اتجاه واحد . وعلى هذا
الأساس يمكننا أن نكتب :

$$X(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a}, E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \quad \dots (76)$$

$$Y(y) = \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \sin \frac{n_y \pi y}{b}, E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \quad \dots (77)$$

$$Z(z) = \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \sin \frac{n_z \pi z}{c}, E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2} \quad \dots (78)$$

وبالتالي فإن :

$$\begin{aligned} \psi &= X(x) Y(y) Z(z) \\ &= \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a}, \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad \dots (79) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= E_x + E_y + E_z \\ &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad \dots (80) \end{aligned}$$

وعندما تكون حافات الصندوق متساوية الأطوال أي أن : $a = b = c$
فمعادلتني (79) , (80) تكتب كالتالي :

$$\psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a}, \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad \dots (81)$$

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}, (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \dots (82)$$

إن أعداد الكم n_x, n_y, n_z تتغير بصورة مستقلة عن بعضها
البعض وإن الحالة للجسيم في الصندوق يتم تحديدها بإعطاء قيم
لـ n_x, n_y, n_z .

فمثلاً لأقل حالة طاقية (طاقة النقطة صفر حيث يكون $n_x = n_y = n_z = 1$) لجسيم في صندوق حافته متساوية الأطوال ، تصبح المعادلة (82) كالآتي :

$$E_{(1,1,1)} = \frac{3h^2}{8ma^2} \quad \dots (83)$$

وهكذا فإن أقل حالة طاقية $\psi(1,1,1)$ تمتلك طاقة تساوي $\frac{3h^2}{8ma^2}$ أما الحالات $\psi(2,1,1)$ و $\psi(1,2,1)$ و $\psi(1,1,2)$ فكل منها تمتلك طاقة تساوي $\frac{3}{4} \frac{h^2}{ma^2}$ وبالرغم من كون هذه الحالات states لها نفس الطاقة إلا أنها حالات مختلفة .

حيث مع $n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1$ نحصل على دالة موجية تختلف عن تلك التي تمتلك $n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1$.

وعند النظر في الشكل السابق نرى أن الحالة $\psi(2,1,1)$ تمتلك كثافة احتمالية لإيجاد جسيم مساوية إلى صفر عند $x = \frac{a}{2}$ ولكننا نرى عند هذه المنطقة أقصى احتمالية بالنسبة للحالة $\psi(1,2,1)$.

إن التعبيرين حالة state ومستوى طاقي energy level لها معنيين مختلفين في ميكانيكا الكم . فالحالة المستقرة تحدد بواسطة الدالة الموجية ψ . وإن كل دالة موجية ψ مختلفة تمثل حالة مختلفة أما المستوى الطاقي فيحدد بواسطة قيمة الطاقة . وإن كل قيمة طاقة مختلفة تمثل مستوى طاقي مختلف .

فالحالات الثلاث $\psi(2,1,1)$ و $\psi(1,2,1)$ و $\psi(1,1,2)$.
 لجسيم في صندوق جميعها تعود إلى نفس المستوى الطاقي $\frac{3h^2}{4ma^2}$.

ويقال عن المستوى الطاقى الذي يعود لأكثر من حالة بأنه منحل أو قابل للانحلال **degenerate** وإن عدد الحالات المختلفة العائدة لنفس المستوى يمثل درجة الانحلال لذلك المستوى الطاقى . وفي حالتنا هذه فإن المستوى $\frac{3h^2}{4ma^2}$ هو ثلاثى الانحلال .

إن الانحلال فى مسألة جسيم فى صندوق يظهر عندما نأخذ أبعاد الصندوق على أساس أنها متساوية . وعادة ينشأ الانحلال من التماثل **symmetry** للنظام .

ولابد أن نشير إلى أن معالجتنا لموضوع جسيم فى صندوق كان الهدف منها هو إعطاء صورة توضيحية لبعض الفكر الأساسية لميكانيكا الكم.