

الباب الرابع

طرق التقريب في ميكانيكا الكم

*Approximate Methods in Quantum Mechanics*

## طرق التقريب في ميكانيكا الكم

## Approximate Methods in Quantum Mechanics

## مقدمة :

في تطور ميكانيكا الكم ، وجد أن بعض المسائل البسيطة فقط ، مثل المتذبذب التوافقي وذرة الهيدروجين والتماسك الدوار هي التي يمكن الحصول على حل كامل ودقيق (Exact Solution) لها .

غير أن معظم المسائل غير البسيطة ، مثل وجود ذرة الهيدروجين في مجال كهربائي أو مجال مغنطيسي ، وغيرها ، لا يمكن حلها حلاً كاملاً ودقيقاً باستخدام معادلة شرودنجر ، ولذلك نلجأ إلى ما يعرف بطرق التقريب حتى نتلاشى الصعوبات الرياضية الكبيرة التي تقابلنا عند محاولة حل تلك المسائل .

وسوف ندرس من تلك الطرق :

- (١) طريقة الاضطراب ( Perturbation Method ) سواء الغير معتمدة على الزمن أو المعتمدة على الزمن .
- (٢) طريقة التغيرات ( Variational Method ) .

## أولاً : طريقة الاضطراب :

وضعها شرودنجر عام ١٩٢٦ ، وتتلخص في كتابة الهاملتونيان (H) كمجموع جزئين :

- (١) جزء خاص بالمسألة في حالتها البسيطة ، حيث يمكن حلها حلاً كاملاً ، ويسمى بالجزء غير المضطرب (unperturbed part)  $(H^0)$  .

- (٢) جزء يمثل الاضطراب الذي تسبب في تعقيد المسألة (U)

$$H = H^0 + U \quad \text{أي أن :}$$

ويوضع الإضطراب  $U$  (Perturbation) بالصورة  $\lambda H'$

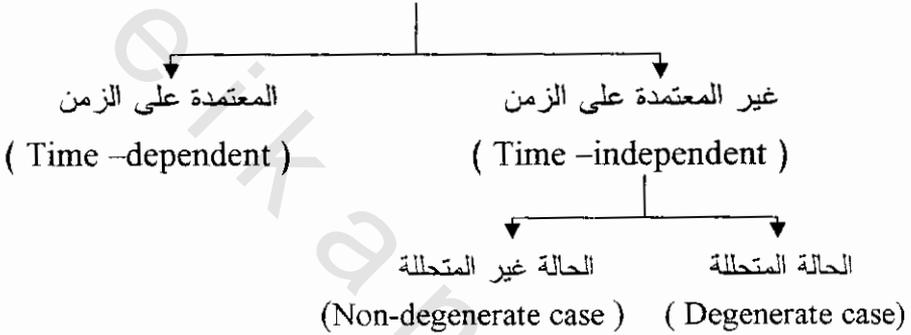
حيث  $\lambda$  بارامتر يمثل شدة عملية الإضطراب

$$\therefore H = H^0 + \lambda H'$$

عادة فإن  $U$  تكون صغيرة جداً بالنسبة إلى  $H^0$ .

وندرس الآن الحالات الآتية :

### طريقة الإضطراب



[١] طريقة الإضطراب غير المعتمدة على الزمن :

(i) الحالة غير المتحللة :

معادلة شرودنجر في صورتها العامة :

$$H\psi_k = E_k \psi_k \quad (1)$$

في حالة عدم حدوث إضطراب فإن تلك المعادلة تكون صورتها :

$$H^0 \psi_k^0 = E_k^0 \psi_k^0 \quad (2)$$

وإذا حدث إضطراب قدرة  $U = \lambda H^1$  فإن (1) تصبح :

$$(H^0 + \lambda H^1)\psi_k = E_k \psi_k \quad (3)$$

وبكتابة  $E_k, \psi_k$  في صورة متسلسلة في قوى  $\lambda$  بالصورة :

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k^1 + \lambda^2 E_k^2 + \dots \quad (4)$$

$$\psi_k = \psi_k^0 + \lambda \psi_k^1 + \lambda^2 \psi_k^2 + \dots \quad (5)$$

## الباب الرابع طرق التقريب في ميكانيكا الكم

حيث يمثل الحد الأول المرتبة صفر ، الحد الثاني المرتبة الأولى كتقريب ، وهكذا .

بالتعويض من (5) ، (4) في (3) :

$$\begin{aligned} \therefore (H^0 + \lambda H^1) (\psi_k^0 + \lambda \psi_k^1 + \lambda^2 \psi_k^2 + \dots) \\ = (E_k^0 + \lambda E_k^1 + \lambda^2 E_k^2 + \dots) (\psi_k^0 + \lambda \psi_k^1 + \dots) \quad (6) \end{aligned}$$

ولإيجاد المرتبة الأولى ( 1<sup>st</sup> order ) للتقريب :

بمقارنة معاملات  $\lambda$  في طرفي (6) :

$$H^1 \psi_k^0 + H^0 \psi_k^1 = E_k^1 \psi_k^0 + E_k^0 \psi_k^1$$

$$\therefore (H^0 - E_k^0) \psi_k^1 = (E_k^1 - H^1) \psi_k^0 \quad (7)$$

ولحل هذه المعادلة :

نكتب  $\psi_k^1$  كمفكوك بدلالة المجموعة التامة للدوال الموجية غير المضطربة  $\psi_n^0$  بالصورة :

$$\psi_k^1 = \sum_n a_n \psi_n^0$$

فبالتعويض في (7) مع ملاحظة أن :

$$H^0 \psi_k^1 = \sum_n a_n \underbrace{H^0 \psi_n^0}_{E_n^0 \psi_n^0} = \sum_n a_n \underbrace{E_n^0 \psi_n^0}_{E_n^0 \psi_n^0}$$

$$\therefore \sum_n a_n E_n^0 \psi_n^0 - E_k^0 \sum_n a_n \psi_n^0 = E_k^1 \psi_k^0 - H^1 \psi_k^0 \quad (8)$$

بالضرب في  $\psi_k^{0*}$  والتكامل على كل الفراغ :

$$\begin{aligned} \therefore \sum_n a_n E_n^0 \int \psi_k^{0*} \psi_n^0 d\tau - E_k^0 \sum_n a_n \int \psi_k^{0*} \psi_n^0 d\tau \\ = E_k^1 \int \psi_k^{0*} \psi_k^0 d\tau - \int \psi_k^{0*} H^1 \psi_k^0 d\tau \end{aligned}$$

$$\therefore \sum_n a_n E_n^0 \delta_{kn} - E_k^0 \sum_n a_n \delta_{kn} = E_k^1 \delta_{kk} - H_{kk}^1$$

حيث

$$\delta_{kn} = \int \psi_k^{0*} \psi_n^0 d\tau = \begin{cases} 1 (k=n) \\ 0 (k \neq n) \end{cases}, \quad \int \psi_k^{0*} H^1 \psi_k^0 d\tau = H_{kk}^1$$

$$\therefore a_k E_k^0 - E_k^0 a_k = E_k^1 - H_{kk}^1$$

$$\therefore \boxed{E_k^1 = H_{kk}^1 = \int \psi_k^{0*} H^1 \psi_k^0 d\tau}$$

وهي العلاقة التي تعطينا المرتبة الأولى في التقريب للطاقة ، وباستخدام رموز ديراك حيث نستبدل  $\psi_k^0$  بمتجه الكيت  $|k\rangle$  .

$$\therefore \boxed{E_k^1 = \langle k | H^1 | k \rangle} \quad \text{--- (I)}$$

ولإيجاد المرتبة الأولى في التقريب للدالة الموجية :

بضرب (8) في  $\psi_s^{0*}$  والتكامل ، نحصل على :

$$\begin{aligned} \sum_n a_n E_n^0 \int \psi_s^{0*} \psi_n^0 d\tau - E_k^0 \sum_n a_n \int \psi_s^{0*} \psi_n^0 d\tau \\ = E_k^1 \int \psi_s^{0*} \psi_k^0 d\tau - \int \psi_s^{0*} H^1 \psi_k^0 d\tau \end{aligned}$$

$$\therefore \sum_n a_n E_n^0 \delta_{sn} - E_k^0 \sum_n a_n \delta_{sn} = E_k^1 \delta_{sk} - H_{sk}^1$$

$$H_{sk}^1 = \int \psi_s^{0*} H^1 \psi_k^0 d\tau = \langle s | H^1 | k \rangle \quad \text{حيث}$$

$$\therefore a_s E_s^0 - E_k^0 a_s = -H_{sk}^1$$

$$\therefore a_s (E_k^0 - E_s^0) = H_{sk}^1 = \langle s | H^1 | k \rangle \quad \left| \begin{array}{l} \int \psi_s^{0*} \psi_k^0 dt = \delta_{sk} = 0 \\ [s \neq k] \end{array} \right.$$

$$\therefore a_s = \frac{\langle s | H^1 | k \rangle}{E_k^0 - E_s^0}$$

$$a_n = \frac{\langle n | H^1 | k \rangle}{E_k^0 - E_n^0}$$

أو :

الخاصية التعامدية لـ  $\psi^0$

$$\therefore \psi_k^1 = \sum_n a_n \psi_n^0 = a_k \psi_k^0 + \sum_{n \neq k} \frac{\langle n | H^1 | k \rangle}{E_k^0 - E_n^0} \psi_n^0 \quad \text{--- (II)}$$

وهي العلاقة التي تعطينا المرتبة الأولى في التقريب للدالة الموجية .

: لإيجاد المرتبة الثانية في التقريب للطاقة  $(E_k^2)$

بمقارنة معاملات  $\lambda^2$  في طرفي (6) :

$$H^1 \psi_k^1 + H^0 \psi_k^2 = E_k^2 \psi_k^0 + E_k^1 \psi_k^1 + E_k^0 \psi_k^2$$

$$\therefore (H^0 - E_k^0) \psi_k^2 = (E_k^1 - H^1) \psi_k^1 + E_k^2 \psi_k^0 \quad \text{--- (9)}$$

ولحل هذه المعادلة :

نكتب  $\psi_k^1, \psi_k^2$  كدوال في المجموعة التامة للدوال  $\psi_k^0$  بالصورة :

$$\psi_k^1 = \sum_n a_n \psi_n^0$$

$$\psi_k^2 = \sum_n b_n \psi_n^0$$

$$a_n = \frac{\langle n | H^1 | k \rangle}{E_k^0 - E_n^0}$$

حيث:

وبالتعويض في (9) وإعتبار أن :

$$H^0 \psi_k^2 = \sum_n b_n \underbrace{H^0 \psi_n^0}_{E_n^0 \psi_n^0} = \sum_n b_n E_n^0 \psi_n^0$$

$$\begin{aligned} \therefore \sum_n b_n E_n^0 \psi_n^0 - E_k^0 \sum_n b_n \psi_n^0 &= E_k^1 \sum_n a_n \psi_n^0 \\ &- \sum_n a_n H^1 \psi_n^0 + E_k^2 \psi_k^0 \quad \text{--- (10)} \end{aligned}$$

وبالضرب في  $\psi_k^{0*}$  والتكامل على كل الفراغ :

$$\begin{aligned} \therefore \sum_n b_n E_n^0 \delta_{kn} - E_k^0 \sum_n b_n \delta_{kn} &= E_k^1 \sum_n a_n \delta_{kn} - \\ &- \sum_n a_n H_{kn}^1 + E_k^2 \delta_{kk} \end{aligned}$$

ولكن :

$$\therefore \delta_{kn} = \int \psi_k^{0*} \psi_n^0 d\tau = 0 \quad (k \neq n), \quad \int \psi_k^{0*} \psi_k^0 d\tau = \delta_{kk} = 1$$

$$\therefore 0 = - \sum_{n \neq k} a_n H_{kn}^1 + E_k^2$$

$$\therefore E_k^2 = \sum_{n \neq k} a_n H_{kn}^1 = \sum_{n \neq k} \frac{H_{nk}^1}{E_k^0 - E_n^0} H_{kn}^1$$

$$\therefore E_k^2 = \sum_{n \neq k} \frac{H_{nk}^1 H_{kn}^1}{E_k^0 - E_n^0} = \sum_{n \neq k} \frac{\langle n | H^1 | k \rangle \langle k | H^1 | n \rangle}{E_k^0 - E_n^0} \quad \text{--- (III)}$$

ولإيجاد المرتبة الثانية في التقريب للدالة الموجية  $(\psi_k^2)$  :

بضرب المعادلة (10) في  $\psi_s^{0*}$  والتكامل ، نحصل على :

$$\begin{aligned} \sum_n b_n E_n^0 \delta_{sn} - E_k^0 \sum_n b_n \delta_{sn} \\ = E_k^1 \sum_n a_n \delta_{sn} - \sum_n a_n H_{sn}^1 + E_k^2 \delta_{sk} \end{aligned}$$

$$\therefore b_s E_s^0 - E_k^0 b_s = E_k^1 a_s - \sum_n a_n H_{sn}^1 + 0$$

$$\therefore b_s (E_s^0 - E_k^0) = a_s E_k^1 - \sum_n a_n H_{sn}^1$$

$$a_n = \frac{H_{nk}^1}{E_k^0 - E_n^0}, \quad E_k^1 = H_{kk}^1$$

وبالتعويض عن :

$$\therefore b_s (E_s^0 - E_k^0) = \frac{H_{sk}^1 H_{kk}^1}{E_k^0 - E_s^0} - \sum_n \frac{H_{nk}^1 H_{sn}^1}{E_k^0 - E_n^0} \quad \left| \quad a_s = \frac{H_{sk}^1}{E_k^0 - E_s^0} \right.$$

$$\begin{aligned} \therefore b_s &= \frac{1}{E_s^0 - E_k^0} \left[ \frac{H_{sk}^1 H_{kk}^1}{E_k^0 - E_s^0} - \sum_n \frac{H_{nk}^1 H_{sn}^1}{E_k^0 - E_n^0} \right] \\ &= \sum_{n \neq k} \frac{H_{nk}^1 H_{sn}^1}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_s^0)} - \frac{H_{sk}^1 H_{kk}^1}{(E_k^0 - E_s^0)^2} \end{aligned}$$

وبذلك تصبح الدالة الموجية  $\psi_k^2$  بالصورة :

$$\begin{aligned} \psi_k^2 &= \sum_s b_s \psi_s^0 \\ &= b_k \psi_k^0 + \sum_{s \neq k} \left[ \sum_{n \neq k} \frac{H_{nk}^1 H_{sn}^1}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_s^0)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{H_{sk}^1 H_{kk}^1}{(E_k^0 - E_s^0)^2} \right] \psi_s^0 \quad \text{_____ (IV)} \end{aligned}$$

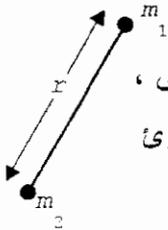
المعادلة (IV) تعطي التقريب الثاني للدالة الموجية ، حيث :

$$H_{nk}^1 = \langle n | H^1 | k \rangle , H_{kk}^1 = \langle k | H^1 | k \rangle , \dots\dots$$

**ملحوظة :** عند حل المسائل ، يجب أولاً حساب التقريب الأول ، فإذا كان يساوي صفراً ، فنحسب التقريب الثاني وهكذا .

### أمثلة محلولة :

**مثال (1) : الدوار المتناسك (rigid rotator) :**



يتكون الدوار المتناسك من كتلتين  $m_1, m_2$  يتحركان في المستوى ، والمسافة بينهما  $r$  ثابتة ، بحيث تكون المجموعة ما يعرف بالجزئ ثنائي الذرة .

بفرض أن عزم القصور الذاتي لهذا الدوار هو  $I$  ، حيث  $I = \mu r^2$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$\mu$  تسمى بالكتلة المختزلة

**الحل غير المضطرب (unperturbed solution) :**

يمكن اعتبار هذه المسألة كمسألة جسيم واحد كتلته  $I$  يدور حول محيط دائرة ، بحيث تكون درجة الحرية هي الزاوية  $\phi$  ( طول القوس من محيط الدائرة هو  $s = r\phi$  ) ، وبذلك فإن معادلة شرودنجر تصبح :

$$\frac{d^2 \psi^0}{d\phi^2} + \frac{2I}{\hbar^2} E^0 \psi^0 = 0$$

وبأخذ  $\alpha^2 = \frac{2I}{\hbar^2} E^0$  فإن :

$$\frac{d^2 \psi^0}{d\phi^2} + \alpha^2 \psi^0 = 0$$

والحل العام لهذه المعادلة هو :

$$\psi^0 = A e^{i\alpha\phi} + B e^{-i\alpha\phi} = C e^{\pm i\alpha\phi} = C e^{im\phi}$$

حيث  $\alpha = m \leftarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

ولإيجاد ثابت المعايرة **C** :

نستخدم شرط المعايرة ، حيث :

$$1 = \int_0^{2\pi} \psi^{0*} \psi^0 d\phi = C^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} e^{im\phi} d\phi = C^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi C^2$$

$$\therefore C^2 = \frac{1}{2\pi} \rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\therefore \psi^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = \psi_m^0$$

وهي الدوال الذاتية للدوار المتماusk ، ولإيجاد القيم الذاتية للطاقة :

$$\alpha^2 = \frac{2I}{\hbar^2} E^0 = m^2 \rightarrow \therefore E^0 = \frac{m^2 \hbar^2}{2I} = E_m^0$$

الحل مع وجود اضطراب :

الإضطراب هنا هو وجود الدوار المتماusk في مجال كهربى شدته  $\mathcal{E}$  فتكون

طاقة الجهد للدوار في هذا المجال هي  $U = -\mu \mathcal{E} \cos\phi$

والمطلوب : حل هذه المسألة باستخدام نظرية الإضطراب

$$H\psi = E\psi \text{ : معادلة شرودنجر هي}$$

حيث الهاملتونيان

$$H = H^0 + U = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} - \mu \varepsilon \cos \phi$$

وتصبح معادلة شرودنجر :

$$\therefore \left[ -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} - \mu \varepsilon \cos \phi \right] \psi = E\psi$$

$$E_m^1 = U_{mm} = \int \psi_m^{0*} U \psi_m^0 d\phi$$

التقريب الأول للطاقة :

$$\begin{aligned} \therefore E_m^1 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} (-\mu \varepsilon \cos \phi) e^{im\phi} d\phi \\ &= \frac{-\mu \varepsilon}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi = \frac{-\mu \varepsilon}{2\pi} [\sin \phi]_0^{2\pi} = 0 \end{aligned}$$

ولذلك نبحث عن التقريب الثاني للطاقة :

فمن العلاقة (III) :

$$E_k^2 = \sum_{n \neq k} \frac{H_{nk}^1 H_{kn}^1}{E_k^0 - E_n^0} = \sum_{n \neq k} \frac{|H_{kn}^1|^2}{E_k^0 - E_n^0}$$

$$\therefore E_m^2 = \sum_{n \neq m} \frac{|U_{mn}|^2}{E_m^0 - E_n^0}$$

$$\begin{aligned} U_{mn} &= \int_0^{2\pi} \psi_m^{0*} U \psi_n^0 d\phi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} (-\mu \varepsilon \cos \phi) e^{in\phi} d\phi \\ &= \frac{-\mu \varepsilon}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\phi} \cos \phi d\phi \end{aligned}$$

ولكن :

$$\int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\phi} \cos \phi d\phi = \begin{cases} 0 & (n = m) \\ 2\pi & (n = m \mp 1) \end{cases}$$

$$\therefore U_{m,m\mp 1} = \frac{-\mu \varepsilon}{2\pi} (2\pi) = \frac{-\mu \varepsilon}{2}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_m^2 &= \frac{|U_{m,m-1}|^2}{E_m^0 - E_{m-1}^0} + \frac{|U_{m,m+1}|^2}{E_m^0 - E_{m+1}^0} \\ &= \left( \frac{-\mu \varepsilon}{2} \right)^2 \left[ \frac{1}{\frac{m^2 \hbar^2}{2I} - \frac{(m-1)^2 \hbar^2}{2I}} + \frac{1}{\frac{m^2 \hbar^2}{2I} - \frac{(m+1)^2 \hbar^2}{2I}} \right] \\ &= \frac{\mu^2 \varepsilon^2}{4} \left[ \frac{2I}{\hbar^2} \left( \frac{1}{m^2 - (m-1)^2} + \frac{1}{m^2 - (m+1)^2} \right) \right] \\ &= \frac{\mu^2 \varepsilon^2 I}{2\hbar^2} \left[ \frac{1}{2m-1} + \frac{1}{-(2m+1)} \right] \\ &= \frac{\mu^2 \varepsilon^2 I}{2\hbar^2} \left[ \frac{1}{2m-1} - \frac{1}{2m+1} \right] = \frac{\mu^2 \varepsilon^2 I}{2\hbar^2} \left[ \frac{2}{4m^2 - 1} \right] \\ &= \frac{\mu^2 \varepsilon^2 I}{\hbar^2 (4m^2 - 1)} \end{aligned}$$

وهو المطلوب .

**مثال (٢) :** المتذبذب التوافقي المضطرب (Perturbed Harmonic Oscillator)

سبق أن توصلنا إلى حل مسألة المتذبذب التوافقي البسيط (في الجزء الأول)

حيث طاقة الجهد :  $U = \frac{1}{2}mw^2 x^2$  ، ووصلنا إلى حل معادلة شرودنجر

$$E_n^0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar w \quad \text{: بالصورة (الغير مضطربة)}$$

وكذلك إلى الدالة الموجية

$$\psi_n^0 = N_n e^{-\frac{1}{2}\eta^2} H_n(\eta)$$

حيث

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}}, \quad \eta = \alpha x$$

والآن لدينا ٣ مسائل :

[١] إذا تعرض المتذبذب لقوة ثابتة  $F$  ، طاقة جهدها  $u = -Fx$  .

[٢] إذا تعرض المتذبذب لإضطراب جهده  $u = ax^4$  .

[٣] إذا تعرض المتذبذب لإضطراب جهده  $u = bx^3$  .

إحسب التقريبات المناسبة ( للمرتبة الأولى والثانية ) للطاقة ، وقارن النتائج مع نتيجة الحل الدقيق والمذكورة أعلاه .

المسألة الأولى : تأثير شتارك للمتذبذب التوافقي :

في هذه المسألة يتعرض المتذبذب لقوة ثابتة  $F$  ، طاقة جهدها  $u = -Fx$  ، فإذا وضع المتذبذب في مجال كهربائي ثابت شدته  $\mathcal{E}$  ، وكان المتذبذب هو عبارة عن شحنة مقدارها  $e$  ، فإن  $F = e\mathcal{E}$  ، وتصبح  $u = -e\mathcal{E}x$  ، يعرف هذا بتأثير شتارك ( Stark Effect ) للمتذبذب التوافقي .  
في هذه الحالة :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 - e\mathcal{E}x = H^0 + U \quad \left| \begin{array}{l} H^0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \\ k = m\omega^2 \end{array} \right.$$

حيث  $U$  تمثل الإضطراب المضاف إلى  $H^0$  .

ولحساب التغير في الطاقة الناتج عن هذا الاضطراب :

التقريب الأول :

$$E_n^1 = \langle n|U|n \rangle = \int \psi_n^{0*} (-e\epsilon x) \psi_n^0 dx$$

$$= -e\epsilon \int \psi_n^{0*} x \psi_n^0 dx = -e\epsilon \langle x \rangle$$

حيث  $\langle x \rangle = \int \psi_n^{0*} x \psi_n^0 dx$  هي القيمة المتوقعة لـ  $x$  للمتذبذب ولحسابها : نعوض عن  $\psi_n^0$  بدالة دالة هيرميت  $H_n$  :

$$\langle x \rangle = \int \psi_n^{0*} x \psi_n^0 dx = N_n^2 \int e^{-\frac{1}{2}\eta^2} H_n x e^{-\frac{1}{2}\eta^2} H_n dx$$

$$= N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} x H_n^2(\eta) d\eta = N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} x H_n^2(\alpha x) dx$$

$$\eta H_n = n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1} \quad \text{ولكن :}$$

( من خواص دالة هيرميت )

$$\therefore \langle x \rangle = \frac{N_n^2}{\alpha} \int e^{-\alpha^2 x^2} H_n (n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1}) dx$$

$$= \frac{N_n^2}{\alpha} n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} H_n H_{n-1} dx + \frac{N_n^2}{2\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} H_n H_{n+1} dx$$

ولكن :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_n(\eta) H_m(\eta) d\eta = 0 \quad (n \neq m) \quad \left| \begin{array}{l} m = n + 1 \\ m = n - 1 \end{array} \right.$$

( من خواص دالة هيرميت )

$$\therefore \langle x \rangle = 0 \quad \therefore E_n^1 = -e\epsilon \langle x \rangle = 0$$

:  $E_n^2$  الطاقة الثاني في التقريب الثاني

$$E_n^2 = \sum_{n \neq m} \frac{|U_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} = \frac{|U_{n,n+1}|^2}{E_n^0 - E_{n+1}^0} + \frac{|U_{n,n-1}|^2}{E_n^0 - E_{n-1}^0}$$

ولكن :  $U = -e\epsilon x$

$$U_{nm} = \int \psi_n^{0*} (-e\epsilon x) \psi_m^0 dx = -e\epsilon \int \psi_n^{0*} x \psi_m^0 dx$$

$$= -e\epsilon \langle n|x|m \rangle$$

ولحساب  $\langle n|x|m \rangle$  :

$$\langle n|x|m \rangle = N_n^2 \int e^{-\eta^2} H_n x H_m dx$$

$$= \frac{N_n^2}{\alpha} \int e^{-\alpha^2 x^2} H_n (m H_{m-1} + \frac{1}{2} H_{m+1}) dx$$

$$= \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \left[ m \int e^{-\alpha^2 x^2} H_n H_{m-1} dx + \frac{1}{2} \int e^{-\alpha^2 x^2} H_n H_{m+1} dx \right]$$

وبعد الإختصار نحصل على :

$$\langle n|x|m \rangle = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{\alpha} \int \psi_n^0(x) \psi_{m-1}^0(x) dx$$

$$+ \sqrt{\frac{m+1}{2}} \frac{1}{\alpha} \int \psi_n^0(x) \psi_{m+1}^0(x) dx$$

$$= \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{n,m-1} + \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{n,m+1}$$

وفي حالة  $m = n+1$

$$\langle n|x|n+1 \rangle = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \quad \therefore U_{n,n+1} = -\frac{e\epsilon}{\alpha} \sqrt{\frac{n+1}{2}}$$

وفي حالة  $m = n-1$

$$\langle n|x|n-1 \rangle = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{n}{2}} \quad \therefore U_{n,n-1} = -\frac{e\epsilon}{\alpha} \sqrt{\frac{n}{2}}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_n^2 &= \left( \frac{e\epsilon}{\alpha} \right)^2 \left[ \frac{n+1}{2} + \frac{n}{2} \right] \\ &= \frac{e^2 \epsilon^2}{\alpha^2} \left[ \frac{-(n+1) + n}{2\hbar\omega} \right] \\ &= -\frac{e^2 \epsilon^2}{2\hbar\omega \alpha^2} = -\frac{e^2 \epsilon^2}{2\hbar\omega} \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right) \\ &= -\frac{e^2 \epsilon^2}{2m\omega^2} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} E_n^0 = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \\ E_{n+1}^0 = (n + \frac{3}{2})\hbar\omega \\ E_{n-1}^0 = (n - \frac{1}{2})\hbar\omega \\ \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \end{cases}$$

وهذا يعني أن الطاقة في الحالة  $\psi_n(x)$  تقل بمقدار ثابت هو  $(\frac{e^2 \epsilon^2}{2m\omega^2})$

نتيجة تعرض المتذبذب لمجال كهربى شدته  $\epsilon$  ثابتة .

[ تأثير شتارك للمتذبذب التوافقي ] .

### المسألة الثانية :

إذا تعرض المتذبذب لإضطراب جهده  $U = ax^4$

$$H = H^0 + U = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + ax^4$$

$$E_n^0 = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad E_n = E_n^0 + E_n^1$$

$$\psi_n^0(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\eta^2} H_n(\eta) \quad | \quad \eta = \alpha x$$

التقريب من الرتبة الأولى للطاقة  $E_n^1$  :

$$\begin{aligned} E_n^1 &= U_{nn} = \int \psi_n^{0*} U \psi_n^0 dx = \int \psi_n^{0*} (\alpha x^4) \psi_n^0 dx \\ &= \frac{aN_n^2}{\alpha^5} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_n(\eta) (\alpha^4 x^4) H_n(\eta) d(\alpha x) \\ &= \frac{aN_n^2}{\alpha^5} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \eta^4 H_n^2(\eta) d\eta \end{aligned}$$

ولإيجاد هذا التكامل : نستخدم العلاقة التكرارية لدوال هيرميت :

$$\eta H_n = \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1} \quad \text{--- (I)}$$

$$\begin{aligned} \eta^2 H_n &= \frac{1}{2} \eta H_{n+1} + n \eta H_{n-1} \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} H_{n+2} + (n+1) H_n \right] + n \left[ \frac{1}{2} H_n + (n-1) H_{n-2} \right] \\ &= \frac{1}{4} H_{n+2} + \left( n + \frac{1}{2} \right) H_n + n(n-1) H_{n-2} \quad \text{--- (II)} \end{aligned}$$

والعلاقة التكاملية :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_n H_m d\eta = (2^n n! \sqrt{\pi}) \delta_{nm}$$

وكذلك :

$$N_n^2 = \frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_n^1 &= \frac{aN_n^2}{\alpha^5} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \left[ \frac{1}{16} H_{n+2}^2 + \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 H_n^2 + n^2 (n-1)^2 H_{n-2}^2 \right] d\eta \\ &= \frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \frac{a}{\alpha^5} \left[ \frac{1}{16} 2^{n+2} (n+2)! \sqrt{\pi} + \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 2^n n! \sqrt{\pi} + \right. \\ &\quad \left. + n^2 (n-1)^2 2^{n-2} (n-2)! \sqrt{\pi} \right] \begin{cases} n! = n(n-1)(n-2)! \\ (n+2)! \\ = (n+2)(n+1)n! \end{cases} \\ &= \frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \frac{a}{\alpha^5} \left[ \frac{1}{16} 2^n \cdot 2^2 (n+2)(n+1)n! \sqrt{\pi} + \right. \\ &\quad \left. + \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 2^n n! \sqrt{\pi} + n(n-1) 2^n \cdot 2^{-2} n! \sqrt{\pi} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{a}{\alpha^4} \left[ \frac{1}{4} (n+2)(n+1) + (n + \frac{1}{2})^2 + \frac{1}{4} n(n-1) \right] \\
 &= \frac{a}{4\alpha^4} \left[ (n^2 + 3n + 2) + 4(n^2 + n + \frac{1}{4}) + (n^2 - n) \right] \\
 &= \frac{a}{4\alpha^4} [6n^2 + 6n + 3] = \frac{3a}{4\alpha^4} [2n^2 + 2n + 1]
 \end{aligned}$$

وهذا يعني أن الطاقة تزيد بالمقدار

$$\frac{3a}{4\alpha^4} [2n^2 + 2n + 1]$$

$$\therefore E_n = E_n^0 + E_n^1 = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega + \frac{3a}{4\alpha^4} [2n^2 + 2n + 1]$$

المسألة الثالثة :

إذا تعرض المتذبذب لإضطراب جهده  $u = bx^3$

ولحساب التقريب الأول في الطاقة :

$$E_n^1 = \int \psi_n^{0*} (bx^3) \psi_n^0 dx$$

$$= \frac{bN_n^2}{\alpha^4} \int e^{-\eta^2} H_n(\eta) (\alpha^3 x^3) H_n(\eta) d(\alpha x)$$

$$= \frac{bN_n^2}{\alpha^4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \eta^3 H_n^2(\eta) d\eta$$

$$= \frac{bN_n^2}{\alpha^4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} (\eta H_n) (\eta^2 H_n) d\eta$$

$$= \frac{bN_n^2}{\alpha^4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \left[ \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1} \right] \cdot$$

$$\cdot \left[ \frac{1}{4} H_{n+2} + (n + \frac{1}{2}) H_n + n(n-1) H_{n-2} \right] d\eta$$

$$= \frac{bN_n^2}{\alpha^4} \left[ \frac{1}{8} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1} H_{n+2} d\eta + \frac{1}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1} H_n d\eta \right. \\ \left. + \frac{1}{2} n(n-1) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1} H_{n-2} d\eta + \dots \dots \dots \right]$$

كل هذه التكاملات ( الستة ) تساوي أصفاراً ، من الخاصية :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_n(\eta) H_m(\eta) d\eta = 0 \quad (n \neq m)$$

$$\therefore E_n^1 = 0$$

ولذلك نلجأ لحساب التقريب الثاني في الطاقة :

$$E_n^2 = \sum_{n \neq m} \frac{|U_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

$$U_{nm} = \int \psi_n^{0*} U \psi_m^0 dx = \int \psi_n^{0*} (b x^3) \psi_m^0 dx$$

$$= \frac{bN_n N_m}{\alpha^4} \int e^{-\eta^2} H_n(\eta) (\alpha^3 x^3) H_m(\eta) d(\alpha x)$$

$$= \frac{b}{\alpha^4} N_n N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_n \eta^3 H_m d\eta$$

$$= \frac{b}{\alpha^4} N_n N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} (\eta H_n) (\eta^2 H_m) d\eta$$

$$= \frac{b}{\alpha^4} N_n N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \left[ \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1} \right] \cdot$$

$$\cdot \left[ \frac{1}{4} H_{m+2} + \left( m + \frac{1}{2} \right) H_m + m(m-1) H_{m-2} \right] d\eta$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{b}{\alpha^4} N_n N_m \left[ \frac{1}{8} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1} H_{m+2} d\eta \right. \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left(m + \frac{1}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1} H_m d\eta \\
 &\quad + \frac{1}{2} m(m-1) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1} H_{m-2} d\eta \\
 &\quad + \frac{1}{4} n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n-1} H_{m+2} d\eta \\
 &\quad + n \left(m + \frac{1}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n-1} H_m d\eta \\
 &\quad \left. + nm(m-1) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n-1} H_{m-2} d\eta \right]
 \end{aligned}$$

وباستخدام العلاقة التكاملية :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_n(\eta) H_m(\eta) d\eta = (2^n n! \sqrt{\pi}) \delta_{nm}$$

نجد أن التكاملات غير الصفريّة هي التي تناظر القيم :

$$n+1 = m+2 \rightarrow n = m+1, \quad n+1 = m \rightarrow n = m-1$$

$$n+1 = m-2 \rightarrow n = m-3, \quad n-1 = m+2 \rightarrow n = m+3$$

$$n-1 = m \rightarrow n = m+1, \quad n-1 = m-2 \rightarrow n = m-1$$

$$\therefore \boxed{n = m+1, m-1, m-3, m+3}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore E_n^2 &= \sum_{n \neq m} \frac{|U_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} = \frac{U_{m+1,m}^2}{E_{m+1}^0 - E_m^0} + \frac{U_{m-1,m}^2}{E_{m-1}^0 - E_m^0} \\
 &\quad + \frac{U_{m-3,m}^2}{E_{m-3}^0 - E_m^0} + \frac{U_{m+3,m}^2}{E_{m+3}^0 - E_m^0}
 \end{aligned}$$

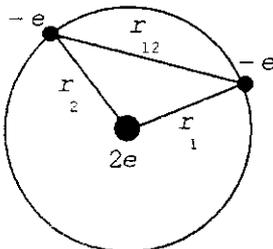
$$\begin{aligned}
 U_{m+1,m} &= \frac{b}{\alpha^4} N_{m+1} N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \left[ \frac{1}{8} H_{m+2}^2 + (m+1) \left(m + \frac{1}{2}\right) H_m^2 \right] d\eta \\
 &= \frac{b}{\alpha^4} N_{m+1} N_m \left[ \frac{1}{8} 2^{m+2} (m+2)! \sqrt{\pi} + (m+1) \left(m + \frac{1}{2}\right) 2^m m! \sqrt{\pi} \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^4} \left[ \frac{\alpha}{2^{m+1} (m+1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \frac{\alpha}{2^m m! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad \cdot \left[ \frac{1}{8} 2^{m+2} (m+2)(m+1)m! \sqrt{\pi} + (m+1) \left(m + \frac{1}{2}\right) 2^2 m! \sqrt{\pi} \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^3} \left[ \frac{m+1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \frac{1}{2} (m+2) + \left(m + \frac{1}{2}\right) \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^3} \sqrt{\frac{m+1}{2}} \cdot \frac{3}{2} (m+1) \\
 U_{m-1,m} &= \frac{b}{\alpha^4} N_{m-1} N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \left[ \frac{1}{2} \left(m + \frac{1}{2}\right) H_m^2 + m(m-1)^2 H_{m-2}^2 \right] d\eta \\
 &= \frac{b}{\alpha^4} N_{m-1} N_m \left[ \frac{1}{2} \left(m + \frac{1}{2}\right) 2^m m! \sqrt{\pi} + m(m-1)^2 \cdot 2^{m-2} \cdot (m-2)! \sqrt{\pi} \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^4} \left[ \frac{\alpha}{2^{m-1} (m-1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \frac{\alpha}{2^m m! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad \cdot \left[ 2^{m-1} \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot m(m-1)! \sqrt{\pi} \quad \left| \begin{array}{l} m(m-1)(m-2)! = m! \\ m(m-1)! = m! \end{array} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + (m-1) \cdot 2^{m-2} \cdot m! \sqrt{\pi} \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^3} \left[ \frac{m}{2^{m-1} m^2} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{1}{2} m \left(m + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4} m(m-1) \right] = \frac{b}{\alpha^3} \sqrt{2m} \frac{3}{4} m
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U_{m-3,m} &= \frac{b}{\alpha^4} N_{m-3} N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \left[ \frac{1}{2} (m-1) H_{m-2}^2 \right] d\eta \\
 &= \frac{b}{\alpha^4} N_{m-3} N_m \left[ \frac{1}{2} m(m-1) 2^{m-2} (m-2)! \sqrt{\pi} \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^4} \left[ \frac{\alpha}{2^{m-3} (m-3)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \frac{\alpha}{2^m m! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ 2^{m-3} m! \sqrt{\pi} \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^3} \left[ \frac{1}{2^{2m} \cdot 2^{-3}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ 2^m \cdot 2^{-3} \cdot m(m-1)(m-2) \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^3} \sqrt{2^{-3} \cdot m(m-1)(m-2)} = \frac{b}{\alpha^3} \sqrt{\frac{m(m-1)(m-2)}{8}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U_{m+3,m} &= \frac{b}{\alpha^4} N_{m+3} N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \left[ \frac{1}{4} (m+3) H_{m+2}^2 \right] d\eta \\
 &= \frac{b}{\alpha^4} N_{m+3} N_m \left[ \frac{1}{4} (m+3) 2^{m+2} (m+2)! \sqrt{\pi} \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^4} \left[ \frac{\alpha}{2^{m+3} (m+3)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \frac{\alpha}{2^m m! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ 2^m (m+3) \cdot (m+2)(m+1) m! \sqrt{\pi} \right] \\
 &= \frac{b}{\alpha^3} \sqrt{2^{-3} \cdot (m+3)(m+2)(m+1)} \\
 &= \frac{b}{\alpha^3} \sqrt{\frac{(m+3)(m+2)(m+1)}{8}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore E_n^2 &= \frac{|U_{m+1,m}|^2}{\hbar w [m+1-m]} + \frac{|U_{m-1,m}|^2}{\hbar w [m-1-m]} + \frac{|U_{m-3,m}|^2}{\hbar w [m+3-m]} \\
 &+ \frac{|U_{m+3,m}|^2}{\hbar w [m+3-m]} = \frac{b^2}{\alpha^6 \hbar w} \left[ \frac{9}{8} (m+1)(m+1)^2 - \frac{9}{8} m^3 \right. \\
 &\left. - \frac{1}{3} \frac{m(m-1)(m-2)}{8} + \frac{1}{3} \frac{(m+3)(m+2)(m+1)}{8} \right] \\
 &= \frac{b^2}{24 \alpha^6 \hbar w} \left[ 27(m^3 + 3m^2 + 3m + 1) - 27m^3 \right. \\
 &\left. - (m^3 - 3m^2 + 2m) + (m^3 + 6m^2 + 11m + 6) \right] \\
 &= \frac{b^2}{24 \alpha^6 \hbar w} [90m^2 + 90m + 33] \\
 &= \frac{b^2}{8 \alpha^6 \hbar w} [30(m^2 + m) + 11] \\
 &= \frac{15b^2}{4 \alpha^6 \hbar w} \left[ m^2 + m + \frac{11}{30} \right] \\
 \therefore E_n &= E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 = (n + \frac{1}{2}) \hbar w + \frac{15b^2}{4 \alpha^6 \hbar w} \left[ n^2 + n + \frac{11}{3} \right]
 \end{aligned}$$

مثال (٣) : ذرة الهيليوم (He atom) :



- تتكون ذرة الهيليوم من نواة شحنتها  $(2e)$   
 يدور حولها إلكترونان كل ذي شحنة  $(-e)$   
 ويبعد الأول عن النواة مسافة  $r_1$  والثاني  
 مسافة  $r_2$  ، والمسافة بين الإلكترونين هي  $r_{12}$  .

المطلوب :

- (١) كتابة معادلة شرودنجر لهذه المنظومة .
- (٢) إيجاد حل لتلك المعادلة في الحالة غير المضطربة .
- (٣) حساب التقريب الأول للإضطراب في الطاقة ( $E^1$ ) لتلك الذرة .
- (٤) حساب طاقة الحالة الصفرية لذرة الهليوم ومقارنة النتيجة بالنتيجة المتحصل عليها معملياً .

الحل :

معادلة شرودنجر للمنظومة المكونة من إلكترونين (2) ، (1) هي :

$$\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V] \psi = 0$$

حيث

$$V = \frac{(2e) \cdot (-e)}{r_1} + \frac{(2e) \cdot (-e)}{r_2} + \frac{(-e) \cdot (-e)}{r_{12}}$$

$$= -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = V^0 + U$$

حيث أخذنا  $U = \frac{e^2}{r_{12}}$  وهو الجهد بين الإلكترون (1) والإلكترون (2)

كاضطراب . وتصبح معادلة شرودنجر بالصورة :

$$\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi = 0$$

وتصبح المعادلة غير المضطربة هي :

$$\nabla_1^2 \psi^0 + \nabla_2^2 \psi^0 + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E^0 + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} \right] \psi = 0$$

وبكتابة  $E^0 = E_1^0 + E_2^0$  ووضع  $\psi^0 = \psi_1^0(r_1) \cdot \psi_2^0(r_2)$

$$\therefore \psi_2^0 \nabla_1^2 \psi_1^0 + \psi_1^0 \nabla_2^2 \psi_2^0 + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E_1^0 + E_2^0 + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} \right] \psi_1^0 \psi_2^0 = 0$$

وبالقسمة على  $\psi_1^0 \psi_2^0$  :

$$\therefore \frac{1}{\psi_1^0} \nabla_1^2 \psi_1^0 + \frac{1}{\psi_2^0} \nabla_2^2 \psi_2^0 + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E_1^0 + E_2^0 + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} \right] = 0$$

ونحصل على المعادلتين :

$$\frac{1}{\psi_1^0} \nabla_1^2 \psi_1^0 + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E_1^0 + \frac{2e^2}{r_1} \right] = \alpha \quad \text{_____ (1)}$$

$$\frac{1}{\psi_2^0} \nabla_2^2 \psi_2^0 + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E_2^0 + \frac{2e^2}{r_2} \right] = -\alpha \quad \text{_____ (2)}$$

والآن لنكتب المعادلة الموجية للذرات الشبيهة بالهيدروجين (H-Like atoms):

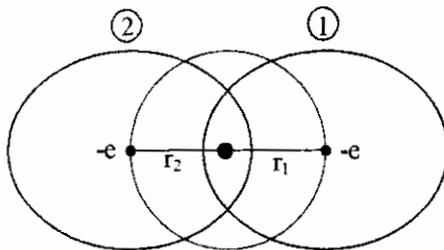
$$\nabla^2 \psi^0 + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E^0 + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi^0 = 0$$

$$\psi^0 = \left( \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

وحلها هو :

$E^0 = -Z^2 E_H$  : وطاقة الحالة الأرضية ( ground state ) هي :

حيث  $E_H$  هي طاقة ذرة الهيدروجين .



وفي حالة ذرة الهليوم فإن  $Z = 2$  :

ويمكن استخدام صورتَي  $\psi^0$  ,  $E^0$  للذرات الشبيهة بالهيدروجين حيث

يمكن اعتبار ذرة الهليوم مكونة

من ذرتَي هيدروجين كما في الشكل .

$$\psi_i^0 = \left( \frac{8}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2r_i}{a_0}}$$

$$E_i^0 = -4E_H, \quad i = 1, 2$$

$$\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0 = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)} \quad \left| \begin{array}{l} E_H = \frac{e^2}{2a_0} \\ \text{Bohr radius } a_0 \text{ نصف القطر لبوهر} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} E^0 &= E_1^0 + E_2^0 = -4E_H - 4E_H = -8E_H = -8 \left( \frac{e^2}{2a_0} \right) \\ &= -4 \frac{e^2}{a_0} = -Z^2 \frac{e^2}{a_0} \end{aligned}$$

حيث طاقة ذرة الهيدروجين :  $E_H = \frac{e^2}{2a_0}$

والآن لحل مسألة ذرة الهليوم بعد إدخال الاضطراب U :

التقريب الأول للاضطراب :

$$E^1 = \iint \psi^{0*} U \psi^0 d\tau_1 d\tau_2 = \iint \psi^{0*} \left( \frac{e}{r_{12}} \right) \psi^0 d\tau_1 d\tau_2$$

حيث عنصر الحجم :

$$d\tau_1 = r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1$$

$$d\tau_2 = r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2$$

$$\begin{aligned} \therefore E^1 &= \frac{64e^2}{\pi^2 a_0^6} \iiint \iiint e^{-\frac{4}{a_0}(r_1+r_2)} \left( \frac{1}{r_{12}} \right) r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 dr_1 dr_2 \cdot \\ &\quad \cdot d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \end{aligned}$$

وبوضع :

$$\rho_1 = \frac{4r_1}{a_0}, \rho_2 = \frac{4r_2}{a_0}, \rho_{12} = \frac{4r_{12}}{a_0}$$

$$\therefore r_1^2 = \left(\frac{a_0}{4}\right)^2 \rho_1^2, r_2^2 = \left(\frac{a_0}{4}\right)^2 \rho_2^2$$

$$dr_1 = \left(\frac{a_0}{4}\right) d\rho_1, dr_2 = \left(\frac{a_0}{4}\right) d\rho_2$$

$$\therefore E^1 = \frac{(4)^3 e^2}{\pi^2 \alpha_0^6} \left(\frac{a_0}{4}\right)^5 \iiint \iiint e^{-(\rho_1 + \rho_2)} \frac{1}{\rho_{12}} \rho_1^2 \rho_2^2 \cdot$$

$$\cdot \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\rho_1 d\rho_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$

$$= \frac{e^2}{16 \pi^2 \alpha_0} \iint e^{-(\rho_1 + \rho_2)} \frac{1}{\rho_{12}} d\tau'_1 d\tau'_2 = \frac{e^2}{16 \pi^2 \alpha_0} \mathbf{I}$$

حيث :

$$\mathbf{I} = \iint e^{-(\rho_1 + \rho_2)} \frac{1}{\rho_{12}} d\tau'_1 d\tau'_2$$

ولحساب هذا التكامل :

هذا التكامل من التكاملات الصعبة ، ولإيجاد نتيج الطريقة الآتية :

يمثل التكامل I الطاقة الكهربائية المتبادلة

بين توزيعين كرويين لكثافة الشحنة

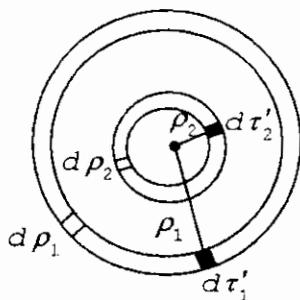
مقدارهما على التوالي  $e^{-\rho_1}, e^{-\rho_2}$

طاقة التوزيع المتبادلة

= شحنة التوزيع الأول × جهد التوزيع الثاني

$$E_{12} = q_1 V_2 \text{ : أي أن}$$

$$q_1 = e^{-\rho_1} \cdot (4\pi \rho_1^2 \cdot d\rho_1) = 4\pi \rho_1^2 e^{-\rho_1} d\rho_1 \text{ : حيث}$$



$$V_2 = \underbrace{\int_0^{\rho_1} \frac{4\pi \rho_2^2 e^{-\rho_2} d\rho_2}{\rho_1}}_{\rho_2 < \rho_1} + \underbrace{\int_{\rho_1}^{\infty} \frac{4\pi \rho_2^2 e^{-\rho_2} d\rho_2}{\rho_2}}_{\rho_2 > \rho_1}$$

$$\therefore I = \int_0^{\infty} \underbrace{4\pi \rho_1^2 e^{-\rho_1} d\rho_1}_{q_1} \cdot$$

$$\cdot \left[ \underbrace{\int_0^{\rho_1} \frac{4\pi \rho_2^2 e^{-\rho_2} d\rho_2}{\rho_1} + \int_{\rho_1}^{\infty} \frac{4\pi \rho_2^2 e^{-\rho_2} d\rho_2}{\rho_2}}_{V_2} \right]$$

$$= 16\pi^2 \int_0^{\infty} e^{-\rho_1} d\rho_1 \cdot \left[ \rho_1 \int_0^{\rho_1} \rho_2^2 e^{-\rho_2} d\rho_2 + \rho_1^2 \int_{\rho_1}^{\infty} \rho_2^2 e^{-\rho_2} d\rho_2 \right]$$

$$= 16\pi^2 \int_0^{\infty} e^{-\rho_1} d\rho_1 \cdot [\rho_1 I_1 + \rho_1^2 I_2]$$

حيث :

$$I_1 = \int_0^{\rho_1} \rho_2^2 e^{-\rho_2} d\rho_2 = - \int_0^{\rho_1} \rho_2^2 d(e^{-\rho_2})$$

$$= -\rho_1^2 e^{-\rho_1} + 2 \int_0^{\rho_1} \rho_2 e^{-\rho_2} d\rho_2 = -\rho_1^2 e^{-\rho_1} - 2 \int_0^{\rho_1} \rho_2 d(e^{-\rho_2})$$

$$= -\rho_1^2 e^{-\rho_1} - 2(\rho_1 e^{-\rho_1} - \int e^{-\rho_2} d\rho_2)$$

$$= -\rho_1^2 e^{-\rho_1} - 2\rho_1 e^{-\rho_1} + 2 \int_0^{\rho_1} e^{-\rho_2} d\rho_2$$

$$= -\rho_1^2 e^{-\rho_1} - 2\rho_1 e^{-\rho_1} + 2(-e^{-\rho_2}) \Big|_0^{\rho_1}$$

$$= -\rho_1^2 e^{-\rho_1} - 2\rho_1 e^{-\rho_1} - 2(e^{-\rho_1} - 1)$$

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \int_{\rho_1}^{\infty} \rho_2 e^{-\rho_2} d\rho_2 = - \int_{\rho_1}^{\infty} \rho_2 d(e^{-\rho_2}) = \rho_1 e^{-\rho_1} + \int_{\rho_1}^{\infty} e^{-\rho_2} d\rho_2 \\
 &= \rho_1 e^{-\rho_1} + (-e^{-\rho_2}) \Big|_{\rho_1}^{\infty} = \rho_1 e^{-\rho_1} + e^{-\rho_1} = e^{-\rho_1} (\rho_1 + 1) \\
 \therefore I &= 16\pi^2 \int_0^{\infty} e^{-\rho_1} d\rho_1 \left[ -\rho_1^3 e^{-\rho_1} - 2\rho_1^2 e^{-\rho_1} - 2\rho_1 (e^{-\rho_1} - 1) \right. \\
 &\quad \left. + \rho_1^2 e^{-\rho_1} (\rho_1 + 1) \right] \\
 &= 16\pi^2 \int_0^{\infty} e^{-\rho_1} d\rho_1 \left[ -\rho_1^3 e^{-\rho_1} - 2\rho_1 e^{-\rho_1} + 2\rho_1 \right] \\
 &= 16\pi^2 \left[ \int_0^{\infty} (-\rho_1^2 - 2\rho_1) e^{-2\rho_1} d\rho_1 + 2 \int_0^{\infty} \rho_1 e^{-\rho_1} d\rho_1 \right] \\
 &= 16\pi^2 \left[ \int_0^{\infty} \left( -\frac{x^2}{8} - \frac{2x}{4} \right) e^{-x} dx + 2\Gamma(2) \right] \quad \left| \begin{array}{l} 2\rho_1 = x \\ d\rho_1 = \frac{dx}{2} \end{array} \right. \\
 &= 16\pi^2 \left[ -\frac{1}{8}\Gamma(3) - \frac{1}{2}\Gamma(2) + 2\Gamma(2) \right] \\
 &= 16\pi^2 \left[ -\frac{1}{4} - \frac{1}{2} + 2 \right] = 16\pi^2 \left[ \frac{5}{4} \right] = 20\pi^2
 \end{aligned}$$

وهي قيمة التكامل I .

$$\therefore E^1 = \frac{e^2}{16\pi^2 a_0} (20\pi^2) = \frac{5}{4} \frac{e^2}{a_0}$$

وباعتبار أن طاقة ذرة الهيدروجين .

$$E_H = \frac{e^2}{2a_0} \quad \therefore E^1 = \frac{5}{2} E_H$$

## الباب الرابع طرق التقريب في ميكانيكا الكم

وتصبح طاقة الحالة الأرضية لذرة الهليوم إلى التقريب الأول من نظرية الإضطراب هي :

$$E = E^0 + E^1 = -8E_H + \frac{5}{2}E_H$$

وبوضع  $Z = 2$  :

$$E = -Z^2 \frac{e^2}{a_0} + \frac{5}{8} Z \frac{e^2}{a_0} = (-Z^2 + \frac{5}{8} Z) \frac{e^2}{a_0}$$

وباعتبار  $\frac{e^2}{a_0} = 27.21 \text{ev}$  ، فإن :

$$E = (-Z^2 + \frac{5}{8} Z) \times 27.21 \text{ ev}$$

$E = 74.42 \text{ev}$  ←  $Z = 2$  ولذرة الهليوم

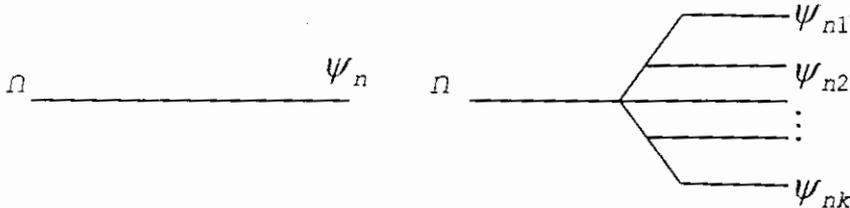
$E_{\text{ex}} = 78.62 \text{ ev}$  . علماً بأن القيمة المحسوبة عملياً هي

أي أن ما حصلنا عليه هو : بنسبة خطأ 5% تقريباً وهي نسبة معقولة إلى حد كبير .

### (ii) نظرية الإضطراب غير المعتمدة على الزمن في الحالة المتحللة

: ( degenerate case )

لا تنطبق نظرية الإضطراب في الحالة غير المتحللة ، حيث مستوى الطاقة  $n$  يكون غير متحلل ، على حالة إذا كان المستوى متحلل ، حيث توجد العديد من الدوال الموجية التي تتبع نفس مستوى الطاقة .



مستوى غير متحلل

مستوى متحلل

نفرض أن :

في الحالة المتحللة ، ونأخذ كدالة موجية غير مضطربة الدالة :  
 هي مجموعة من  $k$  دالة تناظر الطاقة  $E_n$  في  $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \dots, \psi_{nk}$

$$\psi^0 = \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} \psi_{n\ell}^0 \quad (1)$$

حيث  $\psi_{n\ell}^0$  تخضع للخاصية التعامدية .

وبأخذ الإضطراب  $u = \lambda H^1$  حيث  $\lambda$  بارامتر يقيس مقدار الإضطراب

$$\therefore H = H^0 + \lambda H^1$$

ونفرض أن :

$$\psi_{nk} = \psi^0 + \lambda \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \dots$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$$

وتصبح المعادلة الموجية :  $H \psi_{nk} = E_n \psi_{nk}$

$$\begin{aligned} \therefore (H^0 + \lambda H^1) (\psi^0 + \lambda \psi^1 + \dots) \\ = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \dots) (\psi^0 + \lambda \psi^1 + \dots) \end{aligned} \quad (2)$$

ولإيجاد التقريب الأول :

بمقارنة معاملات  $\lambda$  في طرفي (2) .

$$\therefore H^0 \psi^1 + H^1 \psi^0 = E_n^0 \psi^1 + E_n^1 \psi^0$$

$$\therefore (H^0 - E_n^0) \psi^1 = (E_n^1 - H^1) \psi^0 \quad (3)$$

والمعادلة الموجية غير المضطربة هي :

$$H^0 \psi^0 = E_n^0 \psi^0$$

بالتعويض من (1) في (3) :

$$\therefore (H^0 - E_n^0) \psi^1 = \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} (E_n^1 - H^1) \psi_{n\ell}^0$$

وبالضرب في  $\psi_{n1}^{0*}$  والتكامل على كل الفراغ :

$$\int \psi_{n1}^{0*} (H^0 - H^1) \psi^1 d\tau = E_n^1 \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} \int \psi_{n1}^{0*} \psi_{n\ell}^0 d\tau$$

$$- \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} \underbrace{\int \psi_{n1}^{0*} H^1 \psi_{n\ell}^0 d\tau}_{H_{1\ell}^1}$$

$$\therefore 0 = E_n^1 a_1 - a_1 H_{11}^1 - a_2 H_{12}^1 - \dots - a_k H_{1k}^1$$

$$\therefore a_1 (H_{11}^1 - E_n^1) + a_2 H_{12}^1 + \dots + a_k H_{1k}^1 = 0 \quad \text{--- (4)}$$

وبالمثل بالضرب في  $\psi_{n2}^{0*}, \psi_{n3}^{0*}, \dots, \psi_{nk}^{0*}$  والتكامل نحصل على العلاقات الآتية :

$$a_1 H_{21}^1 + a_2 (H_{22}^1 - E_n^1) + \dots + a_k H_{2k}^1 = 0 \quad \text{--- (5)}$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$a_1 H_{k1}^1 + a_2 H_{k2}^1 + \dots + a_k (H_{kk}^1 - E_n^1) = 0 \quad \text{--- (6)}$$

المعادلات (6) - (4) هي k معادلة خطية متجانسة في المعاملات  $a_k$ .  
والحل غير الصفري يكون فقط إذا كان محدد المعاملات يساوي صفراً .  
أي :

$$\begin{vmatrix} H_{11}^1 - E_n^1 & H_{12}^1 & \dots & H_{1k}^1 \\ H_{21}^1 & H_{22}^1 - E_n^1 & \dots & H_{2k}^1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{k1}^1 & H_{k2}^1 & \dots & H_{kk}^1 - E_n^1 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{--- (7)}$$

هذه المعادلة هي في الواقع (بعد فك المحدد) كثيرة حدود من الدرجة k في

$$E_n^1, E_{n2}^1, \dots, E_{nk}^1 : \text{ لها k جذر هي :}$$

أي أن مستوى الطاقة  $E_n^1$  ينقسم إلى عدد k من مستويات الطاقة .

مثال : تأثير شتارك (Starf effect) لذرة الهيدروجين .

نعتبر ذرة الهيدروجين في نظرية شرودنجر ، إذا تعرضت تلك الذرة إلى مجال كهربائي ثابت شدته  $\mathcal{E}$  ، أدرس التقريب الأول لنظرية الاضطراب حيث تنقسم مستويات الطاقة إلى عدة مستويات فرعية نتيجة وجود الذرة في المجال الكهربائي  $\mathcal{E}$  .

[ ويعرف ذلك بتأثير شتارك لذرة الهيدروجين ]

الحل :

سوف ندرس ما يعرف بالحالة المثارة الأولى (first excited state) حيث العدد الكمي الرئيسي  $n = 2$  .

العدد الكمي المداري  $\ell$  يأخذ القيم :  $\ell = 0, 1$

العدد الكمي المغنطيسي  $m$  يأخذ القيم :  $m = 0, \pm 1$

$\therefore (\ell, m) = (0, 0), (1, 0), (1, 1), (1, -1)$

أي أن المستوى الرئيسي  $n = 2$  ينقسم إلى 4 مستويات متحللة . وفي هذه الحالة تأخذ المعادلة (7) الصورة :

$$\begin{vmatrix} H_{11}^1 - E_n^1 & H_{12}^1 & H_{13}^1 & H_{14}^1 \\ H_{21}^1 & H_{22}^1 - E_n^1 & H_{23}^1 & H_{24}^1 \\ H_{31}^1 & H_{32}^1 & H_{33}^1 - E_n^1 & H_{34}^1 \\ H_{41}^1 & H_{42}^1 & H_{43}^1 & H_{44}^1 - E_n^1 \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

الاضطراب  $u$  يمثل بالتفاعل بين الإلكترون  $(-e)$  والمجال الكهربائي ، فإذا كان المجال في اتجاه محور  $z$  فإن :

$$u = -e\mathcal{E}z = -e\mathcal{E}r\cos\theta$$

الدوال الموجية لذرة الهيدروجين في الحالة  $n=2$  :

$$\psi_1^0 = A(2-\rho)e^{-\frac{\rho}{2}}, \quad \psi_2^0 = A\rho\cos\theta \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$\psi_3^0 = A\rho\sin\theta \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot e^{i\phi}, \quad \psi_4^0 = A\rho\sin\theta \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot e^{-i\phi} \quad \left| \begin{array}{l} r = a_0\rho \\ dr = a_0 d\rho \end{array} \right.$$

حيث

$$A = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}}$$

والآن :

$$\begin{aligned} H_{sk}^1 &= \int \psi_s^{0*} u \psi_k^0 d\tau \\ &= \int \psi_s^{0*} (-e\varepsilon r \cos\theta) \psi_k^0 \cdot (r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi) \\ &= -e\varepsilon \iiint \psi_s^{0*} \psi_k^0 r^3 \sin\theta \cos\theta dr d\theta d\phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{11}^1 &= -e\varepsilon \iiint \psi_1^{0*} \psi_1^0 r^3 \sin\theta \cos\theta dr d\theta d\phi \\ &= -e\varepsilon A^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} (2-\rho)^2 e^{-\rho} \cdot (a_0\rho)^3 \cdot \sin\theta \cos\theta \cdot a_0 d\rho d\theta d\phi \\ &= -e\varepsilon A^2 a_0^4 \cdot (2\pi) \int_0^{\infty} (2-\rho)^2 e^{-\rho} \rho^3 d\rho \underbrace{\int_0^{\pi} \sin\theta \cos\theta d\theta}_0 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{22}^1 &= -e\varepsilon \iiint \psi_2^{0*} \psi_2^0 r^3 \sin\theta \cos\theta dr d\theta d\phi \\ &= -e\varepsilon A^2 a_0^4 (2\pi) \int_0^{\infty} \rho^2 e^{-\rho} \cdot \rho^3 d\rho \cdot \underbrace{\int_0^{\pi} \sin\theta \cos^3\theta d\theta}_0 = 0 \end{aligned}$$

بالمثل فإن :

$$H_{33}^1 = 0, \quad H_{44}^1 = 0$$

أيضاً فإن :

$$\begin{aligned}
 H_{13}^1 &= -e\epsilon \int \int \int \psi_1^{0*} \psi_3^0 r^3 \sin\theta \cos\theta dr d\theta d\phi \\
 &= -e\epsilon A^2 \int \int \int (2-\rho) \cdot \rho \cdot e^{-\rho} \cdot \sin\theta \cdot \\
 &\quad \cdot (r^2 \sin\theta \cos\theta) e^{i\phi} dr d\theta d\phi \\
 &= -e\epsilon A^2 \cdot a_0^3 \cdot \int_0^\infty (2-\rho) \rho^3 \cdot e^{-\rho} d\rho \int_0^\pi \sin^2\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} \underbrace{e^{i\phi}}_0 d\phi = 0
 \end{aligned}$$

وبالمثل فإن :  $H_{31}^1 = 0$  ,  $H_{14}^1 = 0$  ,  $H_{41}^1 = 0$

$H_{23}^1 = 0$  ,  $H_{32}^1 = 0$  ,  $H_{24}^1 = 0$  ,  $H_{42}^1 = 0$

$H_{34}^1 = 0$  ,  $H_{43}^1 = 0$

وتصبح المعادلة (1) بالصورة :

$$\begin{vmatrix} -E_n^1 & H_{12}^1 & 0 & 0 \\ H_{21}^1 & -E_n^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_n^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_n^1 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{--- (2)}$$

وهي معادلة خطية في  $E_n^1$  ، ولها 4 جذور ، حيث :

$$\begin{vmatrix} -E_n^1 & H_{12}^1 \\ H_{12}^1 & -E_n^1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -E_n^1 & 0 \\ 0 & -E_n^1 \end{vmatrix} = 0$$

وذلك باعتبار أن  $H_{12}^1 = H_{21}^1$  [ حقيقة  $\psi_1^0, \psi_2^0$  ]

$\therefore [(E_n^1)^2 - (H_{12}^1)^2] (E_n^1)^2 = 0$

$\therefore (E_n^1)^2 - (H_{12}^1)^2 = 0$  ,  $(E_n^1)^2 = 0$

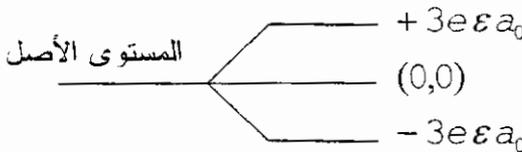
$\therefore E_n^1 = 0, 0, \pm H_{12}^1$

وهي الجذور الأربعة للمعادلة (2) .

والآن : لنحسب  $H_{12}^1$  :

$$\begin{aligned}
 H_{12}^1 &= \int \psi_1^{0*} u \psi_2^0 d\tau = -e\epsilon \iiint \psi_1^{0*} \psi_2^0 r^3 \sin\theta \cos\theta dr d\theta d\phi \\
 &= -e\epsilon A^2 \iiint (2-\rho) \cdot \rho \cdot e^{-\rho} \cos\theta \cdot \underbrace{r^3}_{(a_0\rho)^3} \sin\theta \cos\theta \underbrace{dr}_{a_0 d\rho} d\theta d\phi \\
 &= -e\epsilon A^2 \cdot a_0^4 \cdot (2\pi) \int_0^\infty e^{-\rho} (2-\rho) \rho^4 d\rho \int_0^\pi \underbrace{\sin\theta \cos^2\theta d\theta}_{\frac{2}{3}} \\
 &= e\epsilon A^2 a_0^4 \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty e^{-\rho} (\rho-2) \rho^4 d\rho \\
 &= e\epsilon A^2 a_0^4 \frac{4\pi}{3} [\Gamma(6) - 2\Gamma(5)] \\
 &= e\epsilon \left[ \frac{1}{32\pi a_0^3} \right] a_0^4 \cdot \frac{4\pi}{3} \left[ (5-2) \underbrace{\Gamma(5)}_{4.3.2} \right] = 3e\epsilon a_0
 \end{aligned}$$

$$\therefore E_n^1 = 0, 0, \pm 3e\epsilon a_0$$



وهذا يعني أن مستوى طاقة ذرة الهيدروجين في الحالة المثارة الأولى ( $n=2$ ) في التقريب الأول لنظرية الاضطراب ، ينقسم إلى ٤ مستويات ، إثنان منها لم يتأثر بالمجال الكهربائي ( أي ينطبقا على المستوى الأصلي ) ، والآخران لهما الطاقة  $\pm 3e\epsilon a_0$  كما هو مبين بالشكل .

[٢] طريقة الاضطراب المعتمدة على الزمن :

تستخدم هذه الطريقة عندما يكون الهاملتونيان محتوياً على جزء صغير  $H'$  يعتمد على الزمن ، فيكون الهاملتونيان  $H = H^0 + H'$  للنظام معتمداً على الزمن .

في هذه الحالة نستخدم معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن بالصورة :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi = (H^0 + H')\Psi \quad (1)$$

الجزء  $H'$  يسبب عملية إنتقال بين الحالات  $H^0$  التي تكون مستقرة في غياب  $H'$  .

نلاحظ أن المنظومة غير المضطربة تتميز بالمعادلة  $H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$  وأن الدالة  $\Psi$  في (1) يمكن كتابتها بالصورة :

$$\Psi = \sum_n a_n(t) \psi_n$$

حيث :

$$\psi_n = \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}$$

يلاحظ أن الدالة  $\psi_n^0$  غير معتمدة على الزمن .

$$\therefore \Psi = \sum_n a_n(t) \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} \quad (2)$$

بالتعويض من (2) في (1) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ \sum_n a_n(t) \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} \right] = (H^0 + H') \sum_n a_n(t) \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}$$

$$\begin{aligned} \therefore i\hbar \left[ \sum_n a_n(t) \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} \cdot \left( -\frac{iE_n^0}{\hbar} \right) + \sum_n \dot{a}_n(t) \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} \right] \\ = \sum_n a_n(t) E_n^0 \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} + \sum_n a_n(t) H' \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} \\ \cdot [ H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \text{ حيث} ] \end{aligned}$$

$$\therefore i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} = \sum_n a_n(t) H' \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}$$

وبضرب الطرفين في  $\psi_k^{0*}$  والتكامل على كل الفضاء نحصل على :

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} \int \psi_k^{0*} \psi_n^0 d\tau \\ = \sum_n a_n(t) e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} \int \psi_k^{0*} H' \psi_n^0 d\tau \\ \therefore i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} \delta_{kn} = \sum_n a_n(t) e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} H'_{kn} \end{aligned}$$

حيث

$$\int \psi_k^{0*} \psi_n^0 d\tau = \delta_{kn} , \quad \int \psi_k^{0*} H' \psi_n^0 d\tau = H'_{kn}$$

$$\therefore i\hbar \dot{a}_k(t) e^{-\frac{iE_k^0 t}{\hbar}} = \sum_n a_n(t) e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} H'_{kn}$$

$$\therefore \dot{a}_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) \cdot H'_{kn} e^{-\frac{i(E_k^0 - E_n^0)t}{\hbar}}$$

$$\therefore \dot{a}_k(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_n a_n(t) H'_{kn} e^{i\omega_{kn}t} \quad \text{_____ (I)}$$

حيث

Bohr's angular frequency هو التردد الزاوي لبوهر  $\omega_{kn} = \frac{E_k^0 - E_n^0}{\hbar}$

ويعبر عن الإنتقال بين الحالتين  $n, k$  ذات الطاقين  $E_n^0, E_k^0$ .

تمثل العلاقة (I) مجموعة من المعادلات التفاضلية الآتية في الدوال  $a_k(t)$  ويمكن حلها في بعض الحالات الخاصة كما سيأتي في الأمثلة.

ولإدخال نظرية الاضطراب برتبها المختلفة :

$$a_n = a_n^0 + a_n^1 + a_n^2 + \dots \quad \text{نضع}$$

حيث  $a_n^r$  هي التصحيح ذو الرتبة  $r$  لـ  $a_n^0$  والناتج عن وجود  $H'$  وبالتعويض في (I) وتجميع الحدود طبقاً لرتبتها نجد أن :

$$\dot{a}_k^0 = 0, \quad \dot{a}_k^1 = (i\hbar)^{-1} \sum_k a_n^0 H'_{kn} e^{i\omega_{kn}t}$$

$$\dot{a}_k^2 = (i\hbar)^{-1} \sum_k a_n^1 H'_{kn} e^{i\omega_{kn}t}$$

⋮

$$\dot{a}_k^r = (i\hbar)^{-1} \sum_k a_n^{(r-1)} H'_{kn} e^{i\omega_{kn}t}$$

في المرتبة الأولى من النظرية : بوضع  $a_n^1 = 1$  والذي يميز النظام في الحالة  $0$  قبل إدخال الاضطراب ، فإن علاقة  $\dot{a}_k^1$  يمكن تكاملها لتعطي معادلة المرتبة الأولى للاضطراب :

$$a_k^1 = (i\hbar)^{-1} \int H'_{ko}(t') e^{i\omega_{ko}t'} dt'$$

وبالتعويض عن  $a_k^1$  في معادلة  $\dot{a}_k^2$  والتكامل نحصل على المرتبة الثانية من الاضطراب وهكذا يمكن إيجاد المراتب الأعلى ، وبذلك نحصل على تقريبات أجود .

يلاحظ أن الكمية  $|a_k(t)|^2$  تعبر عن احتمال وجود النظام في الحالة  $k$  عند الزمن  $t$  أو احتمال وصول النظام إلى الحالة  $k$  عند هذا الزمن ، أي احتمال الانتقال من حالة إلى أخرى [ أي حالة إلى الحالة  $k$  ] .

$$p_k(t) = |a_k(t)|^2$$

وهو دالة في الزمن .

مثال : باستخدام العلاقة

$$a_p(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{fg} e^{i\omega_{fg}t'} dt'$$

وبفرض أن  $H'(t) = 2V_0(\cos \omega t)$  وهو ما يعرف بالإضطراب التوافقي (Harmonic Perturbation) ، حيث  $V_0$  هو الجهد الذي يتحرك فيه النظام ، فأثبت أن :

(i) احتمال وجود النظام في الحالة  $f$  عند زمن  $t$  ، علماً بأنه كان عند الحالة  $g$  في بداية الزمن ( $t=0$ ) ، هو :

$$P_f(t) \equiv |a_f(t)|^2 = \frac{|V_{fg}|^2}{\hbar^2} \left( \frac{\sin^2 X}{X^2} \right) t^2$$

حيث  $V_{fg} = \langle f | V_0 | g \rangle$  هي العنصر المصفوفي للانتقال ،

$$X = \left( \frac{\omega_{fg} - \omega}{2} \right) t$$

(ii) معدل الانتقال (Transition rate) أي احتمال الانتقال في وحدة الزمن من الحالة  $g$  إلى حزمه من الحالات النهائية  $f$  لها نفس الطاقة  $E_f$  والكثافة  $\rho(E_f)$  تعطي العلاقة :

$$W_{fg} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fg}|^2 \rho(E_f)$$

والتي تعرف بالعلاقة الذهبية لفيرمي (Fermi's golden rule) .

الحل :

باستخدام العلاقة المعطاه لـ  $a_f(t)$  والتعويض عن  $H'$  نحصل على :

$$\begin{aligned} a_f(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle f|V_0|g\rangle e^{i\omega_{fg}t'} \cdot 2\cos\omega t' dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} V_{fg} \int_0^t e^{i\omega_{fg}t'} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} V_{fg} \int_0^t \left[ e^{i(\omega_{fg}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{fg}-\omega)t'} \right] dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} V_{fg} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fg}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{fg} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fg}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fg} - \omega)} \right] \end{aligned}$$

من هذه المعادلة نرى أن  $\bar{a}_f(t)$  تكون ذات قيمة عندما يكون المقام في

أحد الحدين مساوياً للصفر ، فإذا كان مقام الحد الأول يساوي صفر فإن :

$$\omega_{fg} \approx -\omega$$

أي

$$\therefore E_f = E_g - \hbar\omega \quad \text{أي} \quad \frac{E_f - E_g}{\hbar} \approx -\omega$$

وبالمثل فإن مقام الحد الثاني يعطي  $E_f = E_g + \hbar\omega$

ومن هذا نرى أن الحد الأول يكون هاماً عندما يكون تأثير الإضطراب هو

تحويل طاقة  $\hbar\omega$  للنظام ، بينما الحد الثاني يكون هاماً عندما يكون تأثير

الإضطراب هو إمتصاص طاقة  $\hbar\omega$  من النظام (  $E_f - E_g = \hbar\omega$  ) ،

فإذا افترضنا أن الحالة الابتدائية  $g$  هي حالة مفردة بينما الحالة النهائية  $f$  هي

حزمة من الحالات ذات الطاقة الواحدة (  $E_f$  ) ، فإن  $E_f > E_g$  ، ويصبح

الحد الثاني فقط هو الهام في دراستنا .

$$\begin{aligned} \therefore a_f(t) &= -\frac{i}{\hbar} V_{fg} \frac{e^{i(w_{fg}-w)t} - 1}{i(w_{fg} - w)} \\ &= -\frac{i}{\hbar} V_{fg} e^{\frac{i(w_{fg}-w)t}{2}} \left[ \frac{e^{\frac{i(w_{fg}-w)t}{2}} - e^{-\frac{i(w_{fg}-w)t}{2}}}{i(w_{fg} - w) \frac{t}{2}} \right] \frac{t}{2} \\ &= -i \frac{V_{fg}}{\hbar} e^{\frac{i(w_{fg}-w)t}{2}} \left[ \frac{\sin \left[ \frac{(w_{fg} - w)t}{2} \right]}{(w_{fg} - w) \frac{t}{2}} \right] t \\ &= -i \frac{V_{fg}}{\hbar} e^{ix} \left[ \frac{\sin x}{x} \right] t \end{aligned}$$

حيث

$$x = \frac{(w_{fg} - w)t}{2}$$

ويكون احتمال وجود النظام في الحالة f ( أو احتمال وصوله من الحالة g إلى الحالة f ) عند زمن t هو .

$$P_f(t) = |a_f(t)|^2 = \frac{|V_{fg}|^2}{\hbar^2} \left( \frac{\sin^2 x}{x^2} \right) t^2$$

وهو المطلوب أولاً .

### (ii) وإثبات قاعدة فيرمي الذهبية :

معدل الانتقال أي احتمال الانتقال في وحدة الزمن إلى مجموعة الحالات f التي طاقتها تساوي بالتقريب :  $E_f = E_g + \hbar w$  تعطي بالعلاقة :

$$W_{fg} = \frac{1}{t} \int_{-\infty}^{\infty} P_f(t) \rho(E_f) dE_f$$

## الباب الرابع

طرق التقريب في ميكانيكا الكم

حيث  $\rho(E_f)dE_f$  تمثل عدد الحالات النهائية ذات الطاقات بين :  
 $E_f, E_f + dE_f$  ،  $\rho(E)$  هي كثافة الطاقة للحالات النهائية .

فبالتعويض عن  $P_f(t)$  من الجزء الأول من المثال :

$$\therefore W_{fg} = \frac{|V_{fg}|^2}{t \hbar^2} \int \left( \frac{\sin^2 x}{x^2} \right) t^2 \cdot \rho(E_f) \cdot \frac{2\hbar}{t} dx$$

حيث أن

$$dE_f = \hbar dw_{fg} \leftarrow E_f - E_g = \hbar w_{fg}$$

وحيث أن

$$2x = (w_{fg} - w)t \leftarrow x = \frac{(w_{fg} - w)t}{2}$$

$$\therefore 2dx = t d(w_{fg}) \rightarrow dw_{fg} = \frac{2}{t} dx$$

$$\therefore dE_f = \frac{2\hbar}{t} dx$$

$$\therefore W_{fg} = \frac{2|V_{fg}|^2}{\hbar} \cdot \rho(E_f) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fg}|^2 \cdot \rho(E_f) \quad \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi \right.$$

وهي قاعدة فيرمي الذهبية ، وهو المطلوب .

ثانياً : طريقة التغيرات ( Variational Method ) :

مقدمة :

وجدنا أن نظرية الاضطراب تطبق للمسائل التي يختلف فيها الهاملتونيان  $H$  إختلافاً طفيفاً عن الهاملتونيان  $H^0$  الخاص بحل المسائل حلاً دقيقاً . وهناك طريقة أخرى تطبق في الحالات التي لا يكون هناك علاقة بين الهاملتونيان  $H$  للمسألة المعقدة والهاملتونيان  $H^0$  الذي يحل المسألة في حالتها البسيطة ، وتعرف هذه الطريقة بطريقة التغيرات . وتطبق طريقة التغيرات مبدئياً لحساب طاقة الحالة الأرضية للمسألة ، كما تطبق لحساب طاقة الأنظمة التي توصف بمعادلة شرودنجر غير القابلة للفصل ،

وتعتمد طريقة التغيرات على النظرية الآتية :

" إذا كانت  $\phi$  دالة إختبارية (trial function) تعتمد على عدد من

البارامترات المتغيرة  $c_k$  ، وكانت  $\int \phi^* \phi d\tau = 1$  ، وكانت

$$\langle H \rangle \geq E_0$$

حيث  $\langle H \rangle = \int \phi^* H \phi d\tau$  ،  $H$  وهو مؤثر هاملتون ،  $E_0$  هي أقل قيمة للطاقة  $H$  . "

الإثبات :

لإثبات أن  $\langle H \rangle \geq E_0$  أي إثبات أن القيمة المتوقعة للهاملتونيان في أي حالة  $\phi$  لمنظومة لا يكون أقل من طاقة الحالة الأرضية  $E_0$  للمنظومة .

نفك  $\phi$  بدلالة مجموعة الدوال  $\psi_k$  بالصورة :

$$\phi = \sum a_k \psi_k$$

حيث

$$H\psi_k = E_k \psi_k, \quad \int \psi_k^* \psi_\ell d\tau = \delta_{k\ell}$$

القيمة المتوقعة لـ H :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int \phi^* H \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* H \sum_\ell a_\ell \psi_\ell d\tau \\ &= \sum_{k,\ell} a_k^* a_\ell \int \psi_k^* \underbrace{H \psi_\ell}_{E_\ell \psi_\ell} d\tau = \sum_{k,\ell} a_k^* a_\ell \int \psi_k^* \underbrace{E_\ell \psi_\ell}_{E_\ell \psi_\ell} d\tau \\ &= \sum_{k,\ell} a_k^* a_\ell E_\ell \int \psi_k^* \psi_\ell d\tau \\ &= \sum_{k,\ell} a_k^* a_\ell E_\ell \delta_{k\ell} = \sum_k |a_k|^2 E_k \end{aligned} \quad \text{_____ (1)}$$

وبإحلال كل قيمة من القيم الذاتية  $E_k$  في (1) بأقل قيمة ذاتية  $E_0$  نحصل على :

$$\langle H \rangle \geq \sum_k |a_k|^2 E_0$$

وحيث أن  $\sum_k |a_k|^2 = 1$  للدالة العيارية  $\phi$  ، فإن :

$$\boxed{\langle H \rangle \geq E_0} \quad \text{_____ (I)}$$

وهو المطلوب .

ملحوظة (1) :

تطبق طريقة التغاير أيضاً لحساب الحد الأعلى (upper limit) لأحد مستويات الطاقة العليا ( المثارة ) ، وذلك باستخدام القاعدة :

$$\boxed{\langle H \rangle \geq E_m} \quad \text{_____ (II)}$$

حيث  $E_m$  طاقة المستوى المثار رقم  $m$  .

العلاقة (II) تعني أن القيمة المتوقعة لـ H يعطي الحد الأعلى لطاقة

المستوى  $m$  أي  $E_m$  .

ملحوظة (٢):

الدالة الإختبارية  $\phi$  تختار هي وبارامتراتها  $c_k$  بحيث أن  $H$  تكون أقل ما يمكن ، وذلك بحل المعادلة

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} \text{ أو } \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial c_k} = 0$$

حيث  $E = \frac{\langle H \rangle}{\int \phi^* \phi d\tau}$  تعرف بالطاقة التغيرية .

وتمثل أقل قيمة للطاقة الحد الأعلى لطاقة الحالة الصفرية ( $E_0$ ) وتكون قريبة جداً من القيمة الفعلية كلما كانت الدالة الإختبارية  $\phi$  ذات صورة قريبة من صورة دالة الحالة الأرضية  $\psi_0$  .

وقد تم إختبار العديد من تلك الدوال لحل مسائل الذرات والجزيئات وجاءت بنتائج قريبة من النتائج المعملية ، كما سنرى في المسائل .

دوال التغير الخطية ( Linear Variation functions ) :

في بعض المسائل المعقدة ، خاصة تلك التي ندرس فيها الجزيئات ، فإن الدالة الإختبارية يمكن إختيارها كتركيبية خطية من مجموعة من الدوال التامة  $U_n$  بالصورة

$$\phi = \sum_n C_n U_n \quad (1)$$

وتصبح الطاقة التغيرية (Variational energy) بالصورة :

$$E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\langle H \rangle}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

والآن :

$$\langle H \rangle = \int \phi^* H \phi d\tau = \sum_n \sum_m C_n^* C_m H_{nm}$$

$$H_{nm} = \int u_n^* H u_m d\tau \quad \text{حيث}$$

$$\int \phi^* \phi d\tau = \sum c_n^* c_m \Delta_{nm} , \quad \Delta_{nm} = \int u_n^* u_m d\tau$$

$$= \sum_n |c_n|^2$$

$$\therefore E = \frac{\sum_n \sum_m c_n^* c_m H_{nm}}{\sum_n |c_n|^2}$$

$$\therefore E \sum_n |c_n|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m H_{nm}$$

$$\therefore \sum_n \sum_m c_n^* c_m H_{nm} - E \sum_n c_n^* c_m \Delta_{nm} = 0$$

$$\therefore \sum_n \sum_m c_n^* c_m (H_{nm} - E \Delta_{nm}) = 0$$

وحل هذه المعادلة يستلزم أن يتلاشى محدد مصفوفة المعاملات

$$\therefore |H_{nm} - E \Delta_{nm}| = 0 \quad \text{----- (2)}$$

$$n, m = 1, 2, \dots, r$$

وتعرف هذه المعادلة بالمعادلة العالمية (secular equation)

وحل هذه المعادلة يعطي عدد  $r$  من الجذور للطاقة  $E$  ، وأقل جذر لـ  $E$  هو المناظر لطاقة الحالة الأرضية ، بينما الجذور الأخرى تناظر الدوال الموجية للحالات المثارة ، وهذا معناه أن الدالة الإختبارية المختارة بالصورة (1) ، فإن  $E$  تكون في أقل قيمة لها عندما تتحقق العلاقة (2) التي يمكن

كتابتها بالصورة :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E \Delta_{11} & H_{12} - E \Delta_{12} & \dots & H_{1r} - E \Delta_{1r} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{r1} - E \Delta_{r1} & \dots & \dots & H_{rn} - E \Delta_{rn} \end{vmatrix} = 0$$

أمثلة محلولة :

مثال (1) : الطاقة الأرضية لذرة الهيدروجين :

باستخدام طريقة التغيرات كيف تحصل على قيمة تقريبية لأقل طاقة لذرة الهيدروجين ، وذلك باستخدام الدالة الموجية

$$\phi = \sqrt{\frac{a^3}{\pi}} e^{-ar}$$

كدالة إختبارية

الحل : هاملتونيان الحالة الأرضية لذرة الهيدروجين هو :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

شحنة الإلكترون  $e$  ،

حيث :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &= \sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] e^{-ar} \\ &= \sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \frac{1}{r^2} \left[ 2r \frac{\partial}{\partial r} (e^{-ar}) + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} (e^{-ar}) \right] \\ &= \sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \frac{1}{r^2} \left[ 2r(-a)e^{-ar} + r^2 \cdot a^2 e^{-ar} \right] \\ &= \sqrt{\frac{\pi^3}{a}} \left( a^2 - \frac{2a}{r} \right) e^{-ar} \end{aligned}$$

نلاحظ هنا أن :

$$\begin{aligned} \int \phi^* \phi d^3 r &= \frac{a^3}{\pi} \int e^{-2ar} \cdot 4\pi r^2 dr = 4a^3 \int_0^{\infty} e^{-2ar} r^2 dr \\ &= 4a^3 \cdot \frac{2!}{(2a)^3} = 1 \end{aligned}$$

وحيث أن :

$$E = \frac{\langle H \rangle}{\int \phi^* \phi d^3r} = \langle H \rangle$$

فحسب القيمة المتوقعة  $\langle H \rangle$  .

القيمة المتوقعة للهاملتونيان :

$$\langle H \rangle = \int \phi^* H \phi d^3r$$

$$= \int \phi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right) \phi d^3r \quad \left| \quad d^3r = 4\pi r^2 dr \right.$$

$$= 4\pi \cdot \frac{a^3}{\pi} \left[ \int_0^\infty e^{-2ar} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( a^2 - \frac{2a}{r} \right) \right\} r^2 dr \right. \\ \left. - 4\pi e^2 \frac{a^3}{\pi} \int_0^\infty e^{-2ar} \cdot \frac{1}{r} r^2 dr \right]$$

$$= \frac{-2\hbar^2 a^5}{m} \int_0^\infty e^{-2ar} r^2 dr + \frac{8a^4 \hbar^2}{2m} \int_0^\infty e^{-2ar} r dr - 4e^2 a^3 \int_0^\infty e^{-2ar} r dr$$

$$= \frac{-2\hbar^2 a^5}{m} \cdot \frac{2!}{(2a)^3} + \frac{8a^4 \hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{(2a)^2} - 4e^2 a^3 \cdot \frac{1}{(2a)^2}$$

$$= \frac{\hbar^2 a^2}{2m} - e^2 a \quad \text{_____ (1)}$$

والآن سوف نختار  $a$  كبارامتر بحيث أن  $\langle H \rangle$  تكون أقل ما يمكن وهذا يستلزم أن

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial a} = 0 \quad \text{تكون :}$$

$$\therefore \frac{\hbar^2 a}{m} - e^2 = 0 \quad \therefore a = \frac{me^2}{\hbar^2} \quad \text{_____ (2)}$$

وبالتعويض عن قيمة  $a$  من (2) في (1) نحصل على طاقة الحالة الأرضية لذرة الهيدروجين :

$$E_0 = \langle H \rangle_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{m^2 e^4}{\hbar^4} - \frac{me^4}{\hbar^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \quad (3)$$

وهذه هي نفس قيمة  $E_0$  التي تحصلنا عليها بحل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين .

**مثال (٢) : الطاقة الأرضية للمتذبذب التوافقي البسيط :**

بفرض أن الدالة الموجية للحالة الأرضية للمتذبذب التوافقي البسيط هي بالتقريب :

$$\phi_0 = \left(\frac{2c}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-cx^2}$$

فباستخدام هذه الدالة كدالة إختبارية ، أستخدم الطريقة التغيرية لإيجاد طاقة الحالة الأرضية للمتذبذب والمصاحبة لهذه الدالة .

**الحل :**

للمتذبذب التوافقي فإن الهاملتونيان :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

القيمة المتوقعة لـ  $H$  هي :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_0^* H \phi_0 dx = \left(\frac{2c}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-cx^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] e^{-cx^2} dx \\ &= \left(\frac{2c}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \left( \frac{1}{2} k - \frac{2\hbar^2 c^2}{m} \right) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2cx^2} dx + \frac{c\hbar^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2cx^2} dx \right] \end{aligned}$$

وحيث أن :

$$\frac{d^2}{dx^2}(e^{-cx^2}) = (4c^2 x^2 - 2c) e^{-cx^2}$$

ومن جداول التكاملات :

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1.3.5 \dots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\therefore \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2cx^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-2cx^2} dx = 2 \cdot \frac{1}{4(2c)} \sqrt{\frac{\pi}{2c}} = \frac{1}{4c} \sqrt{\frac{\pi}{2c}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2cx^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-2cx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2c}} \quad \left| \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right.$$

$$\begin{aligned} \therefore \langle H \rangle &= \sqrt{\frac{2c}{\pi}} \left[ \left( \frac{1}{2}k - \frac{2\hbar^2 c^2}{m} \right) \cdot \frac{1}{4c} \sqrt{\frac{\pi}{2c}} + \frac{c\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{\pi}{2c}} \right] \\ &= \frac{k}{8c} + \frac{c\hbar^2}{2m} \quad \text{_____ (1)} \end{aligned}$$

أقل قيمة لـ  $\langle H \rangle$  يمكن إيجادها بالتفاضل بالنسبة إلى البارامتر C ومساواة هذا التفاضل بالصفر :

$$\frac{d\langle H \rangle}{dc} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{-k}{8c^2} + \frac{\hbar^2}{2m} = 0$$

$$\therefore c^2 = \frac{km}{4\hbar^2} \quad \rightarrow \quad \therefore c = \frac{\sqrt{km}}{2\hbar^2} = \frac{a}{2} \quad \text{_____ (2)}$$

$$\left| a = \frac{\sqrt{km}}{\hbar^2} \right.$$

## الباب الرابع

### طرق التقريب في ميكانيكا الكم

وهي أحسن قيمة (the best value) للبارامتر C ، باستخدام طريقة التغيرات ، وبالتعويض عنها في علاقة  $\phi_0$  نجد أن :

$$\phi_0 = \left(\frac{2c}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-cx^2} = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{ax^2}{2}}$$

وهي تماما الدالة الموجية للحالة الأرضية للمتذبذب والتي حصلنا عليها بحل معادلة شرودنجر في الجزء الأول .

وتصبح طاقة الحالة الأرضية للمتذبذب والمناظرة للدالة  $\phi_0$  هي :

$$E_0 = \frac{k}{8 \cdot \frac{1}{2\hbar} \sqrt{km}} + \frac{\frac{1}{2\hbar} \sqrt{km} \cdot \hbar^2}{2m} = \frac{k}{4 \sqrt{km}} + \frac{\sqrt{km}}{4m} \hbar$$

$$= \frac{k}{4 \sqrt{km}} + \frac{k}{4 \sqrt{km}} = \frac{k}{2 \sqrt{km}} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} \hbar w , w = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

وهي طاقة الحالة الصفرية كما أوجدناها بحل معادلة شرودنجر من قبل .

**مثال (٣) :** جسيم كتلته m مرتبط بجهد يعطى بالعلاقة :

$$V(r) = -V_0 e^{-\frac{r}{a}}$$

$$\text{حيث : } \frac{\hbar^2}{2mV_0 a^2} = \frac{3}{4}$$

طبق طريقة التغيرات مع استخدام الدالة الإختبارية  $\phi = e^{-cr}$  للحصول على حد جيد (good limit) لأقل قيمة طاقة للجسيم .

**الحل :**

هاملتونيان الجسيم :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) = \frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - V_0 e^{-\frac{r}{a}}$$

القيمة المتوقعة للهاملتونيان :

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle &= \int \phi^* H \phi d^3 r \\
 &= \int_0^\infty e^{-cr} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - V_0 e^{-\frac{r}{a}} \right] e^{-cr} d^3 r \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty e^{-cr} \cdot (c^2 e^{-cr}) d^3 r - V_0 \int_0^\infty e^{-cr} \cdot e^{-\frac{r}{a}} \cdot e^{-cr} d^3 r \\
 &= \frac{\hbar^2 c^2}{2m} \int_0^\infty e^{-2cr} d^3 r - V_0 \int_0^\infty e^{-\frac{r}{a}} \cdot e^{-2cr} d^3 r
 \end{aligned}$$

وباستخدام الصورة القياسية :

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty e^{-ax} x^n dx &= \frac{n!}{a^{n+1}} \\
 \therefore \int_0^\infty e^{-2cr} d^3 r &= 4\pi \int_0^\infty e^{-2cr} r^2 dr \\
 &= 4\pi \cdot \frac{2!}{(2c)^3} = \frac{\pi}{c^3} \quad \left| \quad d^3 r = 4\pi r^2 dr \right. \\
 \int_0^\infty e^{-\frac{r}{a}} \cdot e^{-2cr} d^3 r &= 4\pi \int_0^\infty e^{-r(\frac{1}{a}+2c)} r^2 dr = 4\pi \cdot \frac{2}{(\frac{1}{a}+2c)^3} \\
 \therefore \langle H \rangle &= \frac{\hbar^2 c^2}{2m} \cdot \frac{\pi}{4} - V_0 \cdot \frac{8\pi}{(\frac{1}{a}+2c)^3} = \frac{\pi \hbar^2}{2mc} - \frac{8\pi V_0}{(\frac{1}{a}+2c)^3}
 \end{aligned}$$

الطاقة E تعطي من :

$$E = \frac{\langle H \rangle}{\int \phi^* \phi d^3 r}$$

وفي هذه المسألة فإن :

$$\int \phi^* \phi d^3 r = \int_0^{\infty} e^{-2cr} d^3 r = \frac{\pi}{C^3}$$

وهذا يعني أن  $E \neq \langle H \rangle$  كما في المثالين السابقين  
ولذلك نوجد E بدلالة البارامتر C .

$$E = \left[ \frac{\pi \hbar^2}{2mc} - \frac{8\pi V_0}{\left(\frac{1}{a} + 2C\right)^3} \right] \cdot \left( \frac{C^3}{\pi} \right)$$

$$= \frac{\hbar^2 C^2}{2m} - 8V_0 \cdot \frac{C^2}{\left(\frac{1}{a} + 2C\right)^3} \quad \text{--- (1)}$$

ولإيجاد أقل قيمة للطاقة فإن :  $\frac{\partial E}{\partial C} = 0$

$$\therefore \frac{\hbar^2}{2m} \cdot 2C - 8V_0 \cdot \frac{\left(\frac{1}{a} + 2C\right)^3 \cdot 3C^2 - C^3 \cdot 6\left(\frac{1}{a} + 2C\right)^2}{\left(\frac{1}{a} + 2C\right)^6} = 0$$

$$\therefore \frac{\hbar^2}{m} - \frac{24V_0}{a} \cdot \frac{C}{\left(\frac{1}{a} + 2C\right)^4} = 0$$

$$\therefore \frac{\hbar^2}{2mV_0 a^2} = \frac{24}{a^3} \cdot \frac{C}{\left(\frac{1}{a} + 2C\right)^4}$$

$$\therefore \frac{3}{4} = \frac{24}{a^3} \cdot \frac{C}{\left(\frac{1}{a} + 2C\right)^4}$$

$$\therefore \frac{C}{\left(\frac{1}{a} + 2C\right)^4} = \frac{a^3}{32}$$

وهذه المعادلة تتحقق لقيمة  $C = \frac{1}{2a}$  .

وبوضع هذه القيمة لـ C في (1) نحصل على أقل قيمة للطاقة :

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{2a} \right)^2 - 8V_0 \cdot \frac{\left( \frac{1}{a} \right)^3}{\left( \frac{1}{a} + 2 \cdot \frac{1}{a} \right)^3} \quad \left| \quad V_0 = \frac{4}{3} \frac{\hbar^2}{2ma^2} \right.$$

$$= \frac{\hbar^2}{8ma^2} - \frac{1}{8} V_0 = \frac{\hbar^2}{8ma^2} - \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\hbar^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2}{24ma^2}$$

وهو المطلوب .

مثال (٤) : دراسة الديوترون - جهد يوكاوا :

يتكون الديوترون كنظام من نيوترون - بروتون [ فهو عبارة عن نواة بها بروتون واحد ونيوترون واحد ] ، فباعتبار الدالة الموجية الإختبارية لهذا

$$\phi = e^{-\frac{cr}{r_0}}$$

النظام بالصورة : حيث c ثابت التغير ، طبق الطريقة التغيرية لحساب طاقة الحالة الأرضية للديوترون ، بأعتبار أن البروتون والنيوترون في هذا النظام يتفاعلان من

$$V(r) = -\frac{V_0 e^{-r/r_0}}{(r/r_0)}$$

والذي يعرف بجهد يوكاوا (Yukawa Potential) ، حيث  $V_0, r_0$  ثابتان .

الحل : هاملتون الحالة الأرضية لنظام النيوترون - بروتون

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad \text{(الديوترون) هو :}$$

حيث m هي الكتلة المختزلة (reduced mass) للنظام .

وبوضع  $x = \frac{r}{r_0}$  : فإن جهد يوكاوا يأخذ بالصورة :

$$V(r) = -V_0 \frac{e^{-x}}{x} \quad \left| \quad \begin{array}{l} dx = \frac{1}{r_0} dr \quad \therefore dr = r_0 dx \\ r = r_0 x \end{array} \right.$$

$$\therefore \phi = e^{-cx}$$

$$\begin{aligned} \therefore \int \phi^* \phi d^3 r &= 4\pi \int_0^\infty e^{-2c\frac{r}{r_0}} r^2 dr \\ &= 4\pi r_0^3 \int_0^\infty e^{-2cx} x^2 dx = \frac{\pi r_0^3}{c^3} \quad \text{--- (1)} \end{aligned}$$

القيمة المتوقعة للهاملتونيان :

$$\langle H \rangle = \int \phi^* \frac{p^2}{2m} \phi d^3 r + \int \phi^* V(r) \phi d^3 r$$

حيث :

$$\begin{aligned} \int \phi^* \frac{p^2}{2m} \phi d^3 r &= \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi^* \frac{d^2 \phi}{dr^2} d^3 r \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{C^2}{2m} \cdot 4\pi \int e^{-2c\frac{r}{r_0}} r^2 dr \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{C^2}{r_0^2} 4\pi \cdot r_0^3 \int_0^\infty e^{-2cx} x^2 dx \\ &= \frac{\hbar^2 r_0}{2m} \frac{\pi}{C} \quad \text{--- (2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int \phi^* V(r) \phi d^3 r &= -V_0 \cdot 4\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{r}{r_0}}}{\frac{r}{r_0}} e^{-2\frac{r}{r_0}} r^2 dr \\ &= -V_0 \cdot 4\pi r_0^3 \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{x} \cdot e^{-2cx} \cdot x^2 dx \\ &= -V_0 \cdot 4\pi \cdot r_0^3 \int_0^\infty e^{-(2c+1)x} x dx \\ &= -V_0 \cdot 4\pi \cdot r_0^3 \cdot \frac{1}{(2c+1)^2} \quad \text{--- (3)} \end{aligned}$$

## الباب الرابع

طرق التقريب في ميكانيكا الكم

$$\int_0^{\infty} e^{-cx} x^n dx = \frac{n!}{c^{n+1}} \quad \text{وقد استخدمنا الصيغة التكاملية :}$$

بالتعويض من (3) ، (2) في  $\langle H \rangle$  :

$$\therefore \langle H \rangle = \frac{\hbar^2 r_0 \pi}{2mc} - V_0 \frac{4\pi r_0^2}{(2c+1)^2}$$

وتكون طاقة النظام :

$$E = \frac{\langle H \rangle}{\int \phi^* \phi d^3r} = \left[ \frac{\hbar^2 r_0 \pi}{2mc} - V_0 \frac{4\pi r_0^2}{(2c+1)^2} \right] \cdot \frac{c^3}{\pi r_0^3}$$

$$= \frac{\hbar^2 c^2}{2m r_0^2} - \frac{4V_0 c^3}{(2c+1)^2} \quad \text{_____ (4)}$$

وللحصول على التقريب الجيد نوجد أقل قيمة لـ E بتفاضل (4) بالنسبة للبارمتر C ( بارامتر التغير ) ونساوي التفاضل بالصفر .

$$\frac{\partial E}{\partial C} = 0$$

$$\therefore \frac{\hbar^2 2C}{2m r_0^2} - 4V_0 \frac{(2C+1)^2 \cdot 3C^2 - C^3 \cdot 4(2C+1)}{(2C+1)^4} = 0$$

$$\therefore \frac{C(2C+3)}{(2C+1)^3} = \frac{\hbar^2}{4m r_0^2 V_0} \quad \text{_____ (5)}$$

ولأقل قيمة لـ E فإن C يجب أن تحقق العلاقة (5) ، ولهذه القيمة لـ C فإن :

$$E_{\min} = -\frac{\hbar^2 C^2 (2C-1)}{2m_0 r_0^2 (2C+3)} \quad \text{_____ (6)}$$

وإذا كانت الكميتان  $V_0, r_0$  معلومتان فإن قيمة C يمكن إيجادها من (5) والتعويض بها في (6) .

مسألة : إذا كانت  $V_0 = 32.7 \text{ Mev}$  ,  $r_0 = 2.18 \times 10^{-13}$

فأوجد قيمة C وبالتالي قيمة طاقة الحالة الأرضية  $E_{\min} = E_0$  للديوترون .

مثال (٥) : إذا كانت الدالة الإختبارية

$$-a \leq x \leq a \text{ حيث } \psi = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{\pi x}{2a}$$

تستخدم في طريقة التغيرات للتقريب لحساب طاقة المتذبذب التوافقي البسيط ،

$$\text{حيث } H = \frac{p^2 + m^2 w^2 x^2}{2m}$$

أثبت أن أجدود قيمة (the best value) لـ  $a^2$  هي :

$$\left( \frac{\pi \hbar}{2mw} \right) \left( \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{2} \hbar w \left( \frac{\pi^2 - 6}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

وأن الطاقة المناظرة لهذه القيمة هي :

الحل : الهاملتونيان :

$$H = \frac{1}{2m} (p^2 + m^2 w^2 x^2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2 m w^2}{2} x^2$$

$$\int \psi^* \psi dx = \frac{1}{a} \int_{-a}^a \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx = \frac{1}{a} \cdot a = 1$$

ولذلك نوجد  $\langle H \rangle$  :

$$\langle H \rangle = \int_{-a}^a \psi^* H \psi dx = \frac{1}{a} \int_{-a}^a \cos \frac{\pi x}{2a} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2 m w^2}{2} x^2 \right)$$

$$\cdot \cos \frac{\pi x}{2a} dx = \frac{1}{a} \int_{-a}^a \left[ \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} + \frac{mw^2}{2} x^2 \right] \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \cdot \underbrace{\int_{-a}^a \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx}_a + \frac{mw^2}{2a} \underbrace{\int_{-a}^a x^2 \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx}_{2a^3 \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right)} \\
 &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} + mw^2 a^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right) \quad \text{_____ (1)}
 \end{aligned}$$

وتكون القيمة المطلوبة للبارمتر  $a$  هي الناتجة عن تفاضل  $\langle H \rangle$  بالنسبة لـ  $a$  ومساواة التفاضل بالصفر .

$$\begin{aligned}
 \frac{d\langle H \rangle}{da} &= 0 \\
 \therefore -\frac{2\pi^2 \hbar^2}{8ma^3} + 2mw^2 a \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right) &= 0 \\
 \therefore \frac{\pi^2 \hbar^2}{4} = a^4 m^2 w^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right) \\
 \therefore a^4 &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{4m^2 w^2} \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right)^{-1} \\
 \therefore a^2 &= \frac{\pi \hbar}{2mw} \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{_____ (2)}
 \end{aligned}$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في (1) نحصل على الطاقة المناظرة :

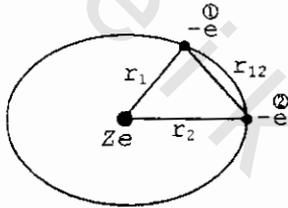
$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle_{\min} = E_{\min} &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m} \cdot \frac{2mw}{\pi \hbar} \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} + \\
 &+ mw^2 \cdot \frac{\pi \hbar}{2mw} \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right) = \frac{1}{2} \hbar w \left(\frac{\pi^2 - 6}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \\
 &\text{وهو المطلوب .}
 \end{aligned}$$

مثال (٦) : ذرة الهليوم باستخدام طريقة التباير

بإستخدام الدالة الموجية الإختبارية

$$\psi = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}$$

أوجد تعبيراً لطاقة الحالة الأرضية لذرة الهليوم ، حيث  $r_1, r_2$  هي المسافة بين الإلكترونين والنواة في الذرة .



الحل :

تتكون ذرة الهليوم من نواة شحنتها  $Ze$  حيث  $Z = 2$  وإلكترونين شحنة كل منهما  $(-e)$  كما هو مبين .

ولتطبيق طريقة التباير لإيجاد طاقة الحالة الأرضية لتلك الذرة :

نعتبر  $Z$  هو بارامتر التباير بدلاً من كونه كمية تمثل العدد الذري ونسميه  $Z'$  وطبقاً لطريقة التباير نحسب القيمة المتوقعة للهاملتونيان  $\langle H \rangle$  بالنسبة للدالة الإختبارية  $\psi$  ، ثم نوجد القيمة الصغرى لـ  $\langle H \rangle$  بالنسبة لبارامتر التباير  $Z'$  ، ونعوض بقيمة  $Z'$  المتحصلة عليها في تعبير الطاقة فنحصل على المطلوب .

يسمى البارامتر  $Z'$  بالشحنة النووية المؤثرة (effective nuclear charge).

هاملتونيان النظام :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}}$$

حيث طاقة الجهد في المسألة :

$$V = V_1 + V_2 + V_{12} = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

نلاحظ أن  $Z$  ( وليس  $Z'$  ) هي التي تظهر في  $H \leftarrow$  حيث  $Z = 2$  .

وباعتبار الدالة الموجية الإختبارية

$$\psi = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z'(r_1+r_2)}{a_0}} = \sqrt{\frac{Z'^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Z'r_1}{a_0}} \cdot \sqrt{\frac{Z'^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Z'r_2}{a_0}} = \psi_1 \cdot \psi_2$$

حيث  $\psi_1, \psi_2$  هما الدوال الموجية لذرة الهيدروجين في الحالة الأرضية :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Z'e^2}{r_1} \right) \psi_1 = E_H \psi_1 \quad \text{_____ (1)}$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Z'e^2}{r_2} \right) \psi_2 = E_H \psi_2 \quad \text{_____ (2)}$$

حيث  $E_H = -\frac{Z'^2 e^2}{2a_0}$  هي طاقة الحالة الصفرية لذرة الهيدروجين .

$$\therefore -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \psi_1 = \left( \frac{Z'e^2}{r_1} - \frac{Z'^2 e^2}{2a_0} \right) \psi_1 \quad \text{_____ (3)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \psi_2 = \left( \frac{Z'e^2}{r_2} - \frac{Z'^2 e^2}{2a_0} \right) \psi_2 \quad \text{_____ (4)}$$

ولحساب القيمة المتوقعة  $\langle H \rangle$  نستخدم (3) ، (4) :

$$\langle H \rangle = \int \psi^* H \psi d^3 r$$

$$= \int \psi_1^* \psi_2^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_1 \psi_2 d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$\begin{aligned}
 &= \int \psi_1^* \psi_2^* \left[ \left( \frac{z' e^2}{r_1} - \frac{z'^2 e^2}{2a_0} \right) + \left( \frac{z' e^2}{r_2} - \frac{z'^2 e^2}{2a_0} \right) \right. \\
 &\quad \left. - z e^3 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_1 \psi_2 d^3 r_1 d^3 r_2 \\
 &= -\frac{2z'^2 e^2}{2a_0} + e^2 (z' - z) \int \psi_1^* \psi_2^* \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi_1 \psi_2 d^3 r_1 d^3 r_2 \\
 &\quad + e^2 \int \psi_1^* \psi_2^* \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_1 \psi_2 d^3 r_1 d^3 r_2 \\
 &= -\frac{z'^2 e^2}{a_0} + e^2 (z' - z) I_1 + e^2 I_2 \quad \text{_____ (I)}
 \end{aligned}$$

حيث :

$$I_1 = \int \psi_1^* \psi_2^* \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi_1 \psi_2 d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$I_2 = \int \psi_1^* \psi_2^* \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_1 \psi_2 d^3 r_1 d^3 r_2$$

وحيث

$$d^3 r_1 d^3 r_2 = r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$

ولحساب  $I_1, I_2$

$$I_1 = I'_1 + I'_2 = 2I'_1$$

$$I'_1 = \int \psi_1^* \psi_2^* \left( \frac{1}{r_1} \right) \psi_1 \psi_2 d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$= \left( \frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \int e^{-\frac{z'(r_1+r_2)}{a_0}} \left( \frac{1}{r_1} \right) \cdot e^{-\frac{z'(r_1+r_2)}{a_0}} \cdot d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$\begin{aligned}
 &= \left( \frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \int e^{-\frac{2Z'(r_1+r_2)}{a_0}} \\
 &\quad \cdot \frac{1}{r_1} \cdot r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \\
 &= 16\pi^2 \cdot \left( \frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{2Z'(r_1+r_2)}{a_0}} \cdot r_1 r_2^2 dr_1 dr_2 \\
 &= 16\pi^2 \cdot \left( \frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \left[ \int_0^\infty e^{-\frac{2Z'r_1}{a_0}} r_1 dr_1 \right] \left[ \int_0^\infty e^{-\frac{2Z'r_2}{a_0}} r_2^2 dr_2 \right] \\
 &= 16\pi^2 \cdot \left( \frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \left[ \frac{1}{\left( \frac{2Z'}{a_0} \right)^2} \right] \left[ \frac{2!}{\left( \frac{2Z'}{a_0} \right)^3} \right] \\
 &= 16 \frac{Z'^6}{a_0^6} \left[ \frac{2a_0^5}{32Z'^5} \right] = \frac{Z'}{a_0}
 \end{aligned}$$

حيث استخدمنا التكامل القياسي :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x} x^n dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

$$\therefore \boxed{I_1 = \frac{2Z'}{a_0}} \quad \text{_____ (1)}$$

ولحساب  $I_2$  :

$$\begin{aligned}
 I_2' &= \int \psi_1^* \psi_2^* \frac{1}{r_{12}} \psi_1 \psi_2 d^3 r_1 d^3 r_2 \\
 &= \left( \frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \int e^{-\frac{Z'(r_1+r_2)}{a_0}} \left( \frac{1}{r_{12}} \right) e^{-\frac{Z'(r_1+r_2)}{a_0}} d^3 r_1 d^3 r_2
 \end{aligned}$$

$$= \frac{Z'^6}{\pi a_0^6} \int e^{-\frac{2Z'(r_1+r_2)}{a_0}} \cdot \frac{1}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$

بوضع :

$$\rho_2 = \frac{2Z' r_2}{a_0} \quad , \quad \rho_1 = \frac{2Z' r_1}{a_0}$$

$$\rho_{12} = \frac{2Z' r_{12}}{a_0} \rightarrow r_{12} = \left(\frac{a_0}{2Z'}\right) \rho_{12}$$

$$\therefore r_1^2 = \left(\frac{a_0}{2Z'}\right)^2 \rho_1^2 \quad , \quad r_2^2 = \left(\frac{a_0}{2Z'}\right)^2 \rho_2^2$$

$$dr_1 = \left(\frac{a_0}{2Z'}\right) d\rho_1 \quad , \quad dr_2 = \left(\frac{a_0}{2Z'}\right) d\rho_2$$

$$\therefore I_2 = \frac{Z'^6}{\pi^2 a_0^6} \cdot \left(\frac{a_0}{2Z'}\right)^5 \cdot \int e^{-(\rho_1+\rho_2)} \frac{1}{\rho_{12}} \rho_1^2 \rho_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cdot d\rho_1 d\rho_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$

$$= \frac{Z'}{32\pi^2 a_0} I$$

وقد سبق أن أوجدنا هذا التكامل وقيمه  $I = 20\pi^2$

$$\therefore I_2 = \frac{Z'}{32\pi^2 a_0} \cdot (20\pi^2) = \frac{5}{8} \frac{Z'}{a_0} \quad \text{_____} (2)$$

بالتعويض من (2) ، (1) في (I) :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= -\frac{Z'^2 e^2}{a_0} + e^2 (Z' - Z) \cdot \left(\frac{2Z'}{a_0}\right) + e^2 \cdot \left(\frac{5Z'}{8a_0}\right) \\ &= -\frac{Z'^2 e^2}{a_0} + \frac{2e^2 Z'^2}{a_0} - \frac{2e^2 ZZ'}{a_0} + \frac{5e^2 Z'}{8a_0} \\ &= \frac{e^2 Z'}{a_0} \left[ -Z' + 2Z' - 2Z + \frac{5}{8} \right] = \frac{e^2}{a_0} \left[ Z' - 2Z + \frac{5}{8} \right] Z' \end{aligned}$$

ولكي تكون  $\langle H \rangle$  في أقل قيمة لها فإن :

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial Z'} = 0$$

$$\therefore \frac{e^2}{a_0} \left[ 2Z' - 2Z + \frac{5}{8} \right] = 0 \quad \therefore 2Z' - 2Z + \frac{5}{8} = 0$$

$$\therefore 2Z' = 2Z - \frac{5}{8} \quad \therefore Z' = Z - \frac{5}{16}$$

وبوضع  $Z = 2$  فإن :

$$Z' = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}$$

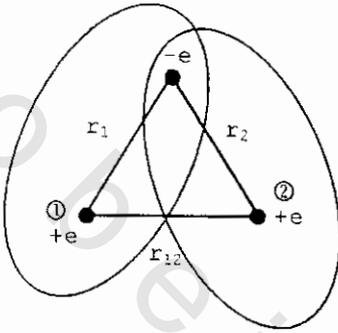
$$E = \langle H \rangle_{\min} = -2.85 \frac{e^2}{a_0} \leftarrow \text{وهذا يؤدي إلى :}$$

وبمقارنة هذه القيمة مع القيمة العملية  $E_0 = -2.90 \frac{e^2}{a_0}$  نجد أن تلك النتيجة تقترب من القيمة العملية ، وهي أحسن من النتيجة التي حصلنا عليها باستخدام طريقة الاضطراب .

وبذلك نرى أن الدالة الموجية لذرة الهيدروجين تعطي أحسن قيمة للطاقة عندما

$$Z' = 2 \text{ عندما } Z' = \frac{27}{16}$$

مثال (٧) : أيون جزئ الهيدروجين ( $H_2^+$ ) (Hydrogen molecule ion)



يتكون أيون جزئ الهيدروجين ( $H_2^+$ ) من نواتي هيدروجين (كل ذو شحنة +e) وإلكترون (ذو شحنة -e).

طبق طريقة التغيرات الخطية ، وذلك باستخدام دالة إختبارية صورتها :  $\phi = C_1 u_1 + C_2 u_2$  حيث :

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{a_0}}, \quad u_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}$$

هي الدوال الموجية لذرتي الهيدروجين (1) ، (2) في الحالة الأرضية ، لإيجاد الدوال الموجية الذاتية والقيم الذاتية للحالة الأرضية لأيون جزئ الهيدروجين .

**الحل :**

هاملتونيان النظام :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

حيث  $\nabla^2$  تشير إلى إحداثيات الإلكترون بالنسبة إلى مركز الكتلة بإعتبار أن النواتين قريبتين من بعضها بصورة كبيرة .

القيم الذاتية يمكن إيجادها من المعادلة المنضبطة أو المُحكمة : ( secular equation)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E\Delta_{11} & H_{12} - E\Delta_{12} \\ H_{21} - E\Delta_{21} & H_{22} - E\Delta_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{_____ (1)}$$

حيث :

$$\Delta_{11} = \Delta_{22} = \int u_1^* u_1 d\tau = \int u_2^* u_2 d\tau = 1$$

مثلاً و  $\Delta_{12} = \int u_1^* u_2 d\tau = \int u_2^* u_1 d\tau = \Delta_{21} = \int u_1 u_2 d\tau = \Delta$  وذلك حيث أن  $u_1, u_2$  دوال حقيقية .

$$\Delta = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{\left[-\frac{r_1}{a_0} - \frac{r_2}{a_0}\right]} d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{1}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau$$

$$H_{11} = \int u_1^* H u_1 d\tau = \int u_2^* H u_2 d\tau = H_{22}$$

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int u_1^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] u_1 d\tau \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{r_1}{a_0}} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] e^{-\frac{r_2}{a_0}} d\tau \end{aligned}$$

$$H_{12} = \int u_1^* H u_2 d\tau = \int u_2^* H u_1 d\tau = H_{21}$$

$$H_{12} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{r_1}{a_0}} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] e^{-\frac{r_2}{a_0}} d\tau$$

المعادلة (1) تصبح :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - E\Delta \\ H_{12} - E\Delta & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore (H_{11} - E)^2 - (H_{12} - E\Delta)^2 = 0$$

$$\therefore (H_{11} - E) = \pm (H_{12} - E\Delta)$$

$$\therefore H_{11} \mp H_{12} = E \mp E\Delta = E(1 \mp \Delta)$$

$$\therefore E = \frac{H_{11} \mp H_{12}}{1 \mp \Delta}$$

$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + \Delta} \quad , \quad E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - \Delta} \quad \text{وبكتابة}$$

نجد أن :

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm \Delta}$$

الدالة التغيرية في حالتنا هي :

$$\phi = c_1 u_1 + c_2 u_2$$

المعاملات  $c_1, c_2$  تعطي من المعادلة :

$$(H_{11} - E)c_1 + (H_{12} - E\Delta)c_2 = 0$$

$$\therefore \frac{c_1}{c_2} = \frac{H_{11} - E}{-(H_{12} - E\Delta)} = \frac{H_{11} - E}{E\Delta - H_{12}}$$

وبأخذ  $E = E_+$  :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{H_{11} - \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + \Delta}}{\frac{H_{11} + H_{12}}{1 + \Delta} \Delta - H_{12}} = \frac{H_{11}\Delta - H_{12}}{H_{11}\Delta - H_{12}} = 1$$

$$\therefore c_1 = c_2 = c_+$$

وتصبح الدالة الموجية المناظرة :

$$\phi_+ = c_+(u_1 + u_2)$$

ولإيجاد الثابت  $c_+$  :

$$1 = \int \phi_+^* \phi_+ d\tau = c_+^2 \int (u_1 + u_2)^2 d\tau$$

$$= c_+^2 (2 + 2\Delta) = c_+^2 \cdot 2(1 + \Delta)$$

$$\therefore c_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \Delta)}} \quad \therefore \phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \Delta)}} (u_1 + u_2)$$

وهي دالة متماثلة في إحداثيات موضع النواتين (2) ، (1) [إحداثيات الإلكترون بالنسبة للنواتين] .

وبالمثل :  $E = E_-$  بأخذ

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{H_{11} - \frac{H_{11}-H_{12}}{1-\Delta}}{\frac{H_{11}-H_{12}}{1-\Delta} \Delta - H_{12}} = \frac{H_{12} - H_{11}\Delta}{H_{11}\Delta - H_{12}} = -1$$

$$\therefore c_1 = -c_2 = c_-$$

$$\phi_- = c_-(u_1 - u_2)$$

وتصبح الدالة المناظرة :

ولإيجاد الثابت  $c_-$

$$1 = \int \phi_-^* \phi_- d\tau = c_-^2 \int (u_1 - u_2)^2 d\tau$$

$$= c_-^2 (2 - 2\Delta) = c_-^2 \cdot 2(1 - \Delta)$$

$$\therefore \boxed{c_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-\Delta)}}} \quad \therefore \boxed{\phi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-\Delta)}} (u_1 - u_2)}$$

وهي دالة غير متمائلة في إحداثيات الإلكترون بالنسبة للنواتين .

والآن : لحساب التكامل  $H_{11}$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} \right] u_1 = E_H u_1 \quad \text{لدينا العلاقة :}$$

$$H_{11} = \int u_1^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] u_1 d\tau$$

$$= \int u_1^* \left[ E_H - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] u_1 d\tau$$

$$= E_H \int u_1^* u_1 d\tau - e^2 \int u_1^* \left( \frac{1}{r_2} \right) u_1 d\tau + \frac{e^2}{r_{12}} \int u_1^* u_2 d\tau$$

$$= E_H - e^2 J + \frac{e^2}{r_{12}} = -\frac{e^2}{2a_0} - e^2 J + \frac{e^2}{r_{12}}$$

حيث :

$$J = \int u_1^* \left( \frac{1}{r_2} \right) u_1 d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{2r}{a_0}} \left( \frac{1}{r_2} \right) d\tau$$

وهذا التكامل يمكن إيجاده ، والنتيجة هي :

$$J = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot \pi a_0^3 \left[ \frac{1}{\rho} - e^{-2\rho} \left( 1 + \frac{1}{\rho} \right) \right] = \frac{1}{a_0} \left[ \frac{1}{\rho} - e^{-2\rho} \left( 1 + \frac{1}{\rho} \right) \right]$$

$$\rho = \frac{r_{12}}{a_0} \quad \text{حيث}$$

$$\begin{aligned} \therefore H_{11} &= -\frac{e^2}{2a_0} - \frac{e^2}{a_0} \left[ \frac{1}{\rho} - e^{-2\rho} \left( 1 + \frac{1}{\rho} \right) \right] + \frac{e^2}{a_0 \rho} \Bigg|_{r_{12} = \rho a_0} \\ &= -\frac{e^2}{2a_0} + \left( 1 + \frac{1}{\rho} \right) \frac{e^2}{a_0} e^{-2\rho} \\ &= \frac{e^2}{a_0} \left[ -\frac{1}{2} + \left( 1 + \frac{1}{\rho} \right) e^{-2\rho} \right] = H_{22} \end{aligned}$$

والآن : لحساب التكامل  $H_{12}$  :

$$H_{12} = \int u_1^* H u_2 d\tau$$

$$= \int u_1^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] u_2 d\tau$$

$$= \int u_1^* \left[ E_H - \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] u_2 d\tau$$

$$= E_H \int u_1^* u_2 d\tau - e^2 \int u_1^* \left( \frac{1}{r_1} \right) u_2 d\tau + \frac{e^2}{r_{12}} \int u_1^* u_2 d\tau$$

$$= E_H \Delta - e^2 K + \frac{e^2}{r_{12}} \Delta$$

حيث :

$$\Delta = \int u_1^* u_2 d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{1}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau$$

$$= \left[ 1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right] e^{-\rho} \quad , \quad \rho = \frac{r_{12}}{a_0}$$

$$K = \int u_1^* \left( \frac{1}{r_1} \right) u_2 d\tau = \int \frac{1}{r_1} e^{-\frac{1}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau$$

$$= \frac{1}{a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}$$

$$\therefore H_{12} = \left( \frac{e^2}{r_{12}} + E_H \right) \Delta - \frac{e^2}{a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}$$

$$= \left( \frac{e^2}{a_0 \rho} - \frac{e^2}{2a_0} \right) \Delta - \frac{e^2}{a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}$$

$$= \frac{e^2}{a_0} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{2} \right) \Delta - \frac{e^2}{a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}$$

$$= \frac{e^2}{a_0} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{2} \right) \left( 1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right) e^{-\rho} - \frac{e^2}{a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}$$

$$= \frac{e^2}{a_0} \left[ \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{2} \right) \left( 1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right) - (1 + \rho) \right] e^{-\rho} = H_{21}$$

تجميع النتائج :

$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + \Delta} \quad , \quad E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - \Delta}$$

$$H_{11} = E_H + \bar{J} + \frac{e^2}{a_0 \rho} \quad , \quad H_{12} = E_H \Delta + \bar{K} + \frac{e^2}{\rho a_0} \Delta$$

$$\bar{J} = \frac{e^2}{a_0} \left[ -\frac{1}{\rho} + e^{-2\rho} \left(1 + \frac{1}{\rho}\right) \right] \quad , \quad \bar{K} = -\frac{e^2}{a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}$$

$$\Delta = \left[ 1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right] e^{-\rho}$$

$$\therefore E_+ = \frac{E_H + \bar{J} + \frac{e^2}{a_0 \rho} + E_H \Delta + \bar{K} + \frac{e^2}{a_0 \rho} \Delta}{1 + \Delta}$$

$$= E_H + \frac{e^2}{a_0 \rho} + \frac{\bar{J} + \bar{K}}{1 + \Delta}$$

$$E_- = \frac{E_H + \bar{J} + \frac{e^2}{a_0 \rho} - E_H \Delta - \bar{K} - \frac{e^2}{a_0 \rho} \Delta}{1 - \Delta}$$

$$= E_H + \frac{e^2}{a_0 \rho} + \frac{\bar{J} - \bar{K}}{1 - \Delta}$$

$$\therefore E_{\pm} = E_H + \frac{e^2}{a_0 \rho} + \frac{\bar{J} \pm \bar{K}}{1 \pm \Delta} \quad \text{--- (I)}$$

أيضاً :

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \Delta)}} (u_1 \pm u_2) \quad \text{--- (II)}$$

الدالة المتماثلة  $\phi_+$  تناظر التجاذب ، مع تكوين الأيون الجزئي الثابت .

الدالة غير المتماثلة  $\phi_-$  تناظر التنافر عند كل المسافات .

إن رنين (resonance) الإلكترون بين النواتين (2) ، (1) يعمل على ثبات الأيون الجزئي .

التكامل  $K$  يمثل طاقة الرنين للإلكترون بحيث يقفز أماماً وخلفاً بين النواتين بتردد معين ، وهذا التبادل الفعل الرنيني يظهر أكثر عند المسافات الأكبر ، نظراً للحد  $e^{-\rho}$  .

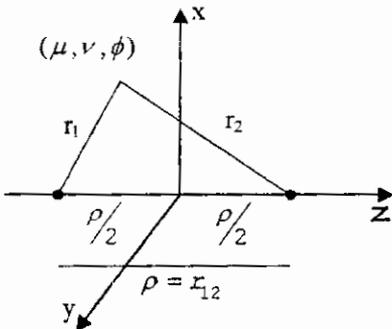
ملحوظة :

لإيجاد التكاملات  $\Delta, J, K$  تستخدم الإحداثيات الناقصة [  $\mu, \nu, \phi$  ] (Elliptic Coordinates) .

حيث :

$$1 \leq \mu \leq \infty , -1 \leq \nu \leq +1 , 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

وحيث :



$$\mu = \frac{1}{\rho}(r_1 + r_2)$$

$$\nu = \frac{1}{\rho}(r_1 - r_2)$$

وعنصر الحجم في هذه الإحداثيات هو :

$$d\tau = \frac{\rho^3}{8}(\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi$$

وكاملة على إيجاد التكاملات السابقة :

(١) إيجاد التكامل  $\Delta$  :

بأخذ  $a_0 = 1$  فإن :

$$\Delta = \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_1+r_2)} d\tau$$

وباعتبار أن  $\mu\rho = r_1 + r_2 \leftarrow \rho = \frac{1}{\mu}(r_1 + r_2)$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{+1} \int_0^{\infty} e^{-\mu\rho} \cdot \frac{\rho^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\rho^3}{8} (2\pi) \left[ \int_{+1}^{\infty} \mu^2 e^{-\mu\rho} d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu - \int_{+1}^{\infty} e^{-\mu\rho} d\mu \int_{-1}^{+2} \nu^2 d\nu \right] \\ &= \frac{\rho^3}{4} \left[ \frac{2e^{-\rho}}{\rho^3} \left( 1 + \rho + \frac{\rho^2}{2} \right) (2) - \frac{e^{-\rho}}{\rho} \left( \frac{2}{3} \right) \right] \\ &= e^{-\rho} \left( 1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right) \end{aligned}$$

وهنا استخدمنا التكامل القياسي :

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

(٢) بالنسبة للتكامل  $J$  :

بأخذ  $a_0 = 1$  فإن :

$$J = \frac{1}{\pi} \int e^{-r_1} \left( \frac{1}{r_2} \right) e^{-r_1} d\tau = \frac{1}{\pi} \int e^{-2r_1} \left( \frac{1}{r_2} \right) d\tau$$

وباعتبار :

$$\left[ \mu = \frac{1}{\rho}(r_1 + r_2) \quad , \quad \nu = \frac{1}{\rho}(r_1 - r_2) \right]$$

$$r_1 = \frac{\rho}{2}(\mu + \nu) \quad , \quad r_2 = \frac{\rho}{2}(\mu - \nu)$$

$$\therefore J = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi+1} \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} e^{-\rho(\mu+\nu)} \cdot \frac{2}{\rho(\mu-\nu)} \cdot \frac{\rho^3}{8} (\mu-\nu)(\mu+\nu) d\mu d\nu d\phi$$

$$= \frac{1}{2} \rho^2 \left[ \int_{-1}^{+1} e^{-\rho\mu} \mu d\mu \int_{-1}^{+1} e^{-\rho\nu} d\nu + \int_{-1}^{+1} e^{-\rho\mu} d\mu \int_{-1}^{+1} e^{-\rho\nu} \nu d\nu \right]$$

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

وهكذا .....