الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جـامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
كلية العلوم الدقيقة

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة
مـاسترأكـاديمي

مجال: علوم المادة
فرع: الفيـزياء
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة
من إعداد: بوساحة رميسة

المـوضـوع:

دراسة ذرة الهيدروجين
بإستعمال نظرية تابعي الكثافة (DFT)

نوقشت يوم:.../2019/06
أمام لجنة المناقشة المكونة من:

الأستاذ بن علي عبد الحي	أستاذ مساعد أ	رئيس
الأستاذ ضو جمال	أستاذ تعليم عالي	مناقش
الأستاذ ضيف الله مصباح	أستاذ محاضر أ	مؤطر

الموسم الجامعي: 2019/2018

شكر وعرفان

الحمد لله الذي خلقنا ورزقنا من كل خير وأورثنا العلم سلاحا وصلى الله وسلم على نبينا محمد حبيبنا وشفيعنا وخاتم الأنبياء والمرسلين أما بعد

بادئا بتشكراتي بشكر المولى عز وجل لنعمته التي أنعم بها علي

ثم نتقدم بخالص الشكر والأمتنان إلى المؤطر "ضيف الله مصباح" الذي لم يبخل علي بنصائحه وأرشاداته ولو للحضة.

كما أخص بالشكر الجزيل إلى الأستاذة "بديدة نصيرة " التي مدت لي يد العون في سبيل إنجاح هذه المذكرة، كما نشكرها على سعة صبرها معيي فيما أحتاجه لإنجاز هذا العمل المتواضع.

الأستاذبن على تكرمه بقبول ترؤس لجنة مناقشتي والأستاذ جمال ضو بصفته عضوا ممتحنا في لجنة مناقشتي .

كما أتقدم بخالص الشكر إلى دفعة سنة أولى دكتوراه وكذالك دفعة ثانية ماستر فيزياء 2019.

ونسأل المولى جلت قدرته أن ينفعنا جميعا فهو وحده المستعان وله الشكر على كل شيء.

ملخص

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة ذرة الهيدروجين بإستعمال نظرية تابعي الكثافة أي بتطبيق هذا التابعي على ذرة الهيدروجين .
حيث قمنا أولا بإيجاد دالة الموجة لذرة الهيدروجين التي تحتوي على إلكترون واحد حيث تمكننا من حساب الطاقة لهذه الذرة بواسطة حل معادلة شرودينغر .
وكذالك توصلنا بإستعمال تقريب تابعي الكثافة حل معادلة شرودينغر للذرات المتعددة الإلكترونات
فعند تطبيقنا لهذه النظرية لذرة الهيدروجين كان سئ بسبب هذه النظرية تختص بالذرات المتعددة الإلكترونات وليس بذرة أحادية الإلكترون أي أن الإختلاف يكمن في طاقة الترابط والتبادل.

Abstract

This research aims to study hydrogen atom by Using density functional theory.In other words, by applying atom functional hydrogen. Firstly, we have found wave functional atom hydrogen which includes one electron as result we have calculated energy to this atom by doing chorodingor equation.In addition to that, we have used approximation functional density theory for doing chorodingor equation to multi electron atom.
Consequently, this application was bad because this theory specialized for multi electron atom not for mono electron.That is to say,that the difference is in exchange correlation energy

الفهرس

شكر وعرفان **i**

ملخص **ii**

قائمة الأشكال **vii**

قائمة الجداول **viii**

مقدمة عامة **1**

المراجع **5**

1 عموميات **6**

1.1 المقدمة 6

2.1 تمهيد حول التابعي (functional) 6

1.2.1 تعريف الدالة 7

2.2.1 تعريف التابعي 7

3.1 خصائص 8

1.3.1 الإشتقاق [5], [3] 8

2.3.1 قواعد 9

4.1 أمثلة. 10

5.1 المبدأ التغايري 13

1.5.1 طريقة التقريب التغايري [8,6,5] 14

6.1 مثال عن الحالة الأساسية لذرة الهيدروجين [9] 14

المراجع **17**

2 حل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين **18**
1.2 المقدمة 18
2.2 معادلة شرودينغر في ثلاث أبعاد 18
1.2.2 معادلة شرودينغر في ثلاث أبعاد بدلالة الأ حداثيات الكارتيزية [2] 18
2.2.2 معادلة شرودينغر في ثلاث أبعاد بالأحداثيات الكروية [2] . . 20
3.2.2 الكمون المركزي 20
4.2.2 ذرة الهيدروجين [3--5] 21
5.2.2 الدفع الزاوي المداري 24
3.2 فصل المتغيرات 26
1.3.2 المعادلة الزاوية 28
4.2 حل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين 28
1.4.2 حل المعادلة المدارية السمتية 29
2.4.2 الحل بالنسبة للمعادلة القطبية Θ 30
3.4.2 حل المعادلةالقطرية 33
4.4.2 السلوك التقريبي 35
5.4.2 الطاقات 37

المراجع **40**

3 الذرات المتعددة الإلكترونات **41**
1.3 المقدمة 41
1.1.3 الذرات المتعددةالإلكترونات 41
2.1.3 أساسيات 41
3.1.3 حالة جسيمات غير متفاعلة 44
4.1.3 في حالة جسيمين غير متفاعلين : 45
5.1.3 في حالة ثلاث جسيمات 46
6.1.3 حالة الفرميونات 46
2.3 ذرة الهليوم 46
1.2.3 التقريب الأول 47
2.2.3 التناظر ولا التناظر 51
3.2.3 التابع الموجي السبيني الكلي 52
4.2.3 التقريب الثاني 54

5.2.3 تفاعل التبادل 55
6.2.3 التقريب الثالث 56
7.2.3 عندما تكون Z=1 وهذا يعني أنه عندما نضيف إلكترون لذرة الهيدروجين 58
3.3 تقريب هارتري 59
4.3 تقريب هارتري فوك 64
1.4.3 إثارات جسيم واحد ثقب واحد 69
2.4.3 هارتري فوك 71
3.4.3 حد التبادل حد فوك 73
4.4.3 جسيم واحد والطاقة الكلية 74
5.4.3 الهيئات المتعددة لهارتري فوك 75

المراجع 77

4 تابع الكثافة **78**
1.4 المقدمة 78
2.4 نموذج توماس فيرمي 78
1.2.4 إيجابيات نظرية توماس فيرمي : 85
2.2.4 سلبيات توماس فيرمي : 85
3.4 نظرية تابعي الكثافة 85
4.4 نظرية هونبرغ وكوهن 87
5.4 البرهان 88
1.5.4 الخطوة الأولى 88
2.5.4 الخطوة الثانية 89
6.4 نظرية كوهن- شام 91
1.6.4 التطبيق 94
2.6.4 حساب الطاقة الحركية 95
3.6.4 حساب طاقة الكمون الخارجي 95
4.6.4 حساب طاقة تفاعل إلكترون -إلكترون 96
7.4 حساب طاقة التبادل والترابط 96
1.7.4 بالنسبة لطاقة بإستعمال تابع الموجة 96

المراجع **99**

الخاتمة **100**

الملحق A **102**

قائمة الأشكال

1.3 سلم الطاقات 50
2.3 مخطط يمثل إثارة جسيم واحد وثقب واحد 69

1.4 تمثيل توضيحي للكمون V والطاقة الحركية T 80
2.4 مخطط يوضح بعض الحلول الغير الفيزيائية لχ 82
3.4 نهاية $\chi(x)$ لما $x \longrightarrow \infty$ 83
4.4 تقطعχ المحور x في حالة الأيونات الموجبة وتقطع ذات المحور عند $x = \infty$ في حالة الذرات المتعادلة 84
5.4 مخطط يوضح إختلاف لتابع الموجةيؤدي لإختلاف في الكمون 88
6.4 مخططين يوضحان على الترتيب تطبيق وحيد بين Ψ و V وΨ وρ 90
7.4 مخطط يوضح هناك تطبيق تقابلي بين Ψ ρ 90

قائمة الجداول

1.3 جدول يوضح قيم طاقة ذرة الهليوم لمستويات مختلفة 49
2.3 جدول يوضح مختلف تصحيحات الطاقة لتقريبات مختلفة لبعض درات أشباه الهليوم 76
1.4 جدول يوضح طاقة ذرة الهيدروجين الأساسية المظبوطة و بإستعمال تابع الكثافة 98

مقدمة عامة

تطورت نظرية ميكانيك الكم مباشرة بعد الفشل الذريع للميكانيك الكلاسيكي في تفسير بعض الظواهر الفيزيائية على المستوى المجهري (الكارثة فوق البنفسجية، تفاعل الإلكترونات مع الأضواء، ...إلخ)، ولا تزال تقدم فهما عميقا للعالم المتناهي في الصغر المكون للمادة (ذرات، جزيئات، مادة صلبة) وكذا إستقرارها وبنيتها الإلكترونية.

إن الذرات المتعددة الإلكترونات هي مثال عن نظام كمي من الجسيمات المتطابقة والمتفاعلة ، حيث أخذت دراسة الذرات مساحة مهمة للغاية خلال منحى تطور ميكانيك الكم لأن أطياف الإصدار والإمتصاص يمكن فهمها فقط من خلال النظرية الكمية. لحد الآن معرفة الأطياف الذرية بدقة عالية يتطلب فاتورة باهضة يدفعها الفيزيائيون النظريون. إن دراسة خصائص المواد تمر عبر معادلة شرودينغر حيث أن الأخيرة هي معادلة تفاضلية جزئية خطية لدالة موجة تصف أحوال الأنظمة الكمية،إلا أن الحلول التحليلية لهذه المعادلة متاح فقط للذرات الأحادية الإلكترونات (أشباه الهيدروجين) أي من أجل عدد صغير من درجات الحرية. إن دراسة الخصائص الفيزيائية لذرة الهيدروجين تكتسي أهمية بالغة كونه العنصر الكيميائي الأكثر تواجدا في الكون، وهو إختبار حقيقي لمدى صحة النظرية الكمية لأنه أبسط نظام مرتبط مكون من إلكترون وبروتون. نظرا للكتلة الهائلة للبروتون مقارنة بالإلكترون $(m_p/m_e \simeq 1836)$، يمكن إعتبار حركة الإلكترون في وجود كمون كولوم لنواة ساكنة. على ضوء هذا التقريب، يمكن حل معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين حلا دقيقا ومن ثم تحديد طيفها الطاقوي $E_n = -\mathrm{Ry}/n^2$ حيث n هو العدد الكمي الرئيسي [1].

من جهة أخرى، يجدر الإشارة إلى أن هناك طرق تقريبية تقرب كثيرا من القيم الحقيقية التجريبية للطاقة منها نظرية الإضطرابات ومبدأ التغاير. عند إعتبار الحالة الأساسية لمسألة الهزاز التوافقي في حساب قيمة تقريبية لطاقة الحالة الأساسية لذرة الهيدروجين بإستعمال المبدأ التغايري $E_{1s} \leq \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle/\langle\psi|\psi\rangle$. يساعد هذا المبدأ في صياغة طرق تحليلية لمعالجة مسألة

أنظمة عديدة الألكترونات مثل هارتري وهارتري فوك ونطرية تابعي الكثافة.

إن مسألة الذرات المتعددة الإلكترونات تتصف بالتعقيد نظرا لوجود تفاعلات بينية كهروستاتيكية مابين الإلكترونات بالإضافة إلى أن هذه الإلكترونات هي جسيمات متماثلة لا يمكن التمييز بينها [2]. إن ذرة الهليوم هي أبسط مثال عن ذرة عديدة الإلكترونات لإحتوائها على إلكترونين فقط، لكن حل معادلة شرودينغر لهذا النظام حلا دقيقا ومضبوطا غير ممكن لأن الهاملتون به حد مستعصي يتمثل في طاقة تفاعل الإلكترونات، لذا نلجأ إلى إستعمال ثلاث تقريبات مختلفة وهي:"إهمال التفاعل بين الإلكترونين" و"نظرية الإضطرابات غير المتعلقة بالزمن " و"التغاير"، وبالتالي حل معادلة شرودينغر حلا دقيقا وتحليليا ،عندما يكون عدد الإلكترونات أكبر من الواحد، غير ممكن وحتى الحل العددي صعب لأن الجهد العددي يزداد أسيا بدلالة عدد الجسيمات [3].

إتجهت جهود الباحثين بعد ذلك نحو إستخدام طرق نظرية أخرى تبنى على حل معادلة شرودينغر لكل جسيم (إلكترون) على حدى خاضع لكمون فعال مكون من كمون النواة ومتوسط الكمون الناشئ عن الإلكترونات الأخرى *central field approximation*، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات مرتبطة إلى جملة إلكترونات منفصلة. تعتمد "نظرية هارتري " على إعتبار أن دالة الموجة الكلية للنظام الكلي كجداء لدوال الحالة لكل إلكترون. بإستخدام مبدأ التغاير نتحصل على معادلة تفاضلية جزئية غير خطية لأن كمون هارتري يتعلق بمربع دالة الموجة، حيث يحس الإلكترون k كمون سلمي ساكن ناتج عن باقي الإلكترونات، لذا تعتمد هذه الطريقة على الحل بطريقة تناسقية *sefl-consistent*.

تلي هذه الطريقة أخرى تسمى "هارتري فوك " وهو عبارة عن تحسين تقريب هارتري حيث عبر عن دالة الموجة الكلية للنظام الكلي بمحدد سلاتر لإيجاد ψ_{HF}، لغرض الحصول على معادلة شرودينغر فعالة لكل إلكترون على حدى ينبغي إستخدام المبدأ التغايري لإيجاد الحد الأدنى للطاقة للحصول على معادلة هارتري فوك ، حيث أن هذه الأخيرة هي عبارة على مجموعة معادلات تفاضلية جزئية غير خطية ومترابطة وتحل بطريقة منسقة أي تراجعية. تعريفا، تختلف طريقة هارتري عن هارتري فوك بحد إظافي يعبر عن طاقة التبادل . إلى هذا الحد، لا يزال حل هذه المعادلة صعب للغاية بسبب التضخم الهائل لعدد درجات الحرية ل دالة الموجة $\propto \exp N$ حيث N عدد الإلكترونات .

السؤال الكبير الذي ينبغي طرحه هنا: هل من الممكن إستخدام حل مسائل ميكانيك

الكم دون إستخدام دالة الموجة؟ أول محاولة للإجابة عن هذا السؤال قدمت في نموذج يسمى "بنموذج طوماس فيرمي " بحيث يقترح هذا النموذج عدم إستعمال تابع الموجة ψ والبحث عن تابع الكثافة ρ [5], [3]. ما يعاب على هذا النموذج هو إفتقاره لفعل الطبقات ناهيك عن أنه لا يصف الأيونات السالبة.

من أنجح النظريات المستعملة حاليا هي نظرية تابعي الكثافة DFT [6] التي طورها العلماء هونبرغ وكوهن وشام وغيرهم، بحيث تكللت هذه الجهود بجائزة نوبل عام 1998م للعالمين *A Pople*. *John* و *Walter Kohn* بحيث تعتمد هذه النظرية على وصف كثافة إلكترون واحد وذالك من خلال البحث على الحالة الأساسية من خلال تغاير الكثافة الكلية $\rho(\vec{r})$ للتمكن من حل معادلة شرودينغر غير متعلقة بالزمن لـN جسيم لأن من خلال هذا تبسطت مسألة لأن وسائط فضاء الكثافة أقل منها بكثير بالنسبة لدالة الموجة لـN جسيم مع العلم إن العمل DFT يتطلب أن يكون هناك تطبيق وحيد بين دالة موجة الحالة الأساسية Ψ والكثافة $\rho(\vec{r})$ يعني كل المعلومات الموجودة في Ψ نفسها في $\rho(\vec{r})$ ثم قدم هونبرغ- وكوهن ثلاث نظريات أساسية تتمثل في :

- فكل مشاهد هو تابعي لكثافة جسيم واحد $\rho(\vec{r})$
- وكذالك الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية هو الذي يقلل من الطاقة وجميع الخصائص الأخرى المساوية لدالة الكثافة
- الأخيرة تمثل على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي V_{ext} هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(\vec{r})$

بحيث أن هذه المشاهدات لحسابها توجد آلية ألا وهي "نظرية كوهن -شام " بحيث تهدف هذه الأخيرة لإعطاء مخطط عملي لحساب كثافة الحالة الأساسية لجسيم واحد ، طاقة الحالة الأساسية بإعتبار أن هذا النظام جسيمات غير متفاعلة لهذه النظرية الذي له نفس كثافة الحالة لجسيم واحد للنظام المتفاعل.إذن نستخلص الكمون v_{ks} هو محلي لكل الجسيمات ks وهذا يختلف تماما عن هارتري فوك مما يجعل الحساب العددي بهذه الطريقة أكثر فعالية ودقة لأننا لم نعتبر أي تقريب لحد الآن، فيصبح الآن بإمكاننا حل مسألة الجسيمات العديدة لأن الجهد العددي يتناسب مع N فقط. الثمن الذي ينبغي دفعه في نظرية تابعي الكثافة هو معرفة طاقة

التبادل والترابط E_{xc}، ومن خلاله الكمون v_{xc} والتي هي محل بحث حتى الساعة.

إن هذه نظرية تابعي الكثافة هي محور هذه المذكرة ، حيث سنتطرق لتطبيقها على ذرة الهيدروجين ومقارنتها بالحل الدقيق المتحصل عليه من حل معادلة شرودنغر. تحتوي المذكرة على أربعة فصول : تطرقنا في الفصل الأول إلى مفاهيم رياضية أساسية عن التوابع قصد إستعمالها في فصول لاحقة تتمثل في مفهوم التابعي وأشتقاقه وكذالك مبدأ التغايري لإيجاد طاقة الحالة الأساسية. :أدرجنا في الفصل الثاني حل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين بدون إستعمال تقريبات ، ومن ثم تحصلنا على الطاقة لذرة الهيدروجين. يتمحور الفصل الثالث حول دراسة للذرات المتعددة الإلكترونات والطرق النظرية المعروفة لحلها كما نتعرف على أبسط ذرة متعددة الإلكترونات ، أما الفصل الرابع فيمثل لب الدراسة حيث تعرفنا على نظرية تابعي الكثافة وتطبيقها على ذرة الهيدروجين ومقارنتها بنتيجة الفصل الثاني ومن خلالها سوف نناقش ونقارن هذه القيم.

المراجع

[1] Bransden, B.H, Joachain, C.J. Physics of Atoms and Molecules, Second Edition, Pearson Education Limited (2003).

[2] Friedrich, H. Theoretical Atomic Physics, Fourth Edition, Springer (2016).

[3] Hyllerass, E. Über den Grundterm der Zweielectronenprobleme von $H^-, He, Li^+, Be^{++} usw$, Z. f. Physik 65, 209 (1930).

[4] Das, A. Field theory: a path integral approach, Second Edition, Springer (2006).

[5] Blundell, S.J and Lancaster, T.Quantum Field Theory for the Gifted Amateur, Oxford University Press (2014).

[6] Bauer, D, Advanced Quantum Theory, Lecture notes, Rostock University (2017).

الفصل 1
عموميات

1.1 المقدمة

لا يمكن الوصول الى الحلول الدقيقة عند القيام بحل معادلة شرودينغر في معظم تطبيقات ميكانيك الكم، إلا في حالات معدودة مثل(ذرة الهيدروجين ، الهزاز التوافقي ....)، لذالك نلجأ إلى إستعمال "طريقة التغاير" [2,1] حيث ندخل مفهوم التوابع الذي تبني عليه نظرية تابع الكثافة . هذه الأخيرة هي من أنجع الطرق البديلة لحل معادلة شرودينغر لنظام متكون من عدة إلكترونات ومن خلال هذه الأخيرة نتحصل على طاقة الحالة الأساسية للنظام المكون من N إلكترون من خلال إيجاد القيمة الدنيا للنظام وكذالك تابعي الكثافة.

2.1 تمهيد حول التابعي (functional)

عندما نتعامل مع أنظمة ديناميكية نتعامل معها كتوابع لمتغيرات مستمرة، في الواقع سوف نتعامل مع توابع لتوابع التي تعرف بإسم التابعي فعلى سبيل المثال إذا كنا ندرس في حركة جسيم في بعد واحد من خلال إعطاء تابعي لاغرانج [5], [3]بالعبارة الأتية:

$$L(x(t), \dot{x}(t)) = T(\dot{x}(t)) - V(x) \qquad (1.1)$$

حيث $V(x)$ هي طاقة الكمون و $T(\dot{x}(t))$ هي طاقة الحركة
حيث أبسط تابعي يمكن أن نفكر فيه هو تابعي الفعل

$$S[x(t)] = \int_{t_i}^{t_f} dt L(x, \dot{x}) \qquad (2.1)$$

لمعرفة المسار الحقيقي الذي يسلكه الجسيم، نطبق مبدأ الفعل الأصغري والذي يعرف كما يلي:

$$\frac{\delta S}{\delta x} = 0 \qquad (3.1)$$

فيما يلي سوف نتطرق للخصائص الرياضية للتابعي.

1.2.1 تعريف الدالة

الدالة هي عبارة عن آلية تحول عدد إلى عدد آخرأي أن كل صورة تقابلها سابقتها أي أن هذا الأخير يكون متغيره متغير حقيقي أو مركب على سبيل المثال : الدالة $f(x) = 3x^2$ ستحول العدد 1إلى 3 أو العدد 3 إلى العدد27 هذا يعني عندما نعطي للدالة عدد سيحوله الى عدد آ خر سيوضح بالصورة التالية [5], [3]

حيث $f(x) = x^2$

$$x \to f(x), 1 \to 2, 2 \to 4 \qquad (4.1)$$

2.2.1 تعريف التابعي

التابعي هو عبارة على آليةتربط العدد الحقيقي أو المركب بدالة أحادية أو متعددة المتغيرات هذا يعني أن التابعي يكون متغيره دالة سواء كان أحادي أو متعدد المتغيرات [4] أو بشكل عام، الذي يربط العدد بمجموعة من الدوال أي :

$$f_1, f_2, \ldots \to F[f_1, f_2, ...] \qquad (5.1)$$

يوصف هذا التعريف جيدا بواسطة كدالة لدالة .

أمثلة [4]

1. يحقق التابعي $F[f]$ بدلالة الدالة $f(x)$ كما يلي:

$$F[f] = \int_0^1 f(x)dx \qquad (6.1)$$

$$= \int_0^1 x dx = \frac{1}{2} \tag{7.1}$$

أي يعمل التابعي كالتالي :

$$F[f(x) = x] = \frac{1}{2} \tag{8.1}$$

2. يقوم التابعي بإرجاع العدد كما يلي : $f(x) = x^2$ بإرجاع العدد كما يلي :

$$F[f] = \int_0^1 x^2 dx = \frac{1}{3} \tag{9.1}$$

نفس الشيء يعمل التابعي كالتالي :

$$F\left[f(x) = x^2\right] = \frac{1}{3} \tag{10.1}$$

3. يعمل التابع المركب $G[f]$ على الدالة f كما يلي :

$$G[f] = \int_{-a}^{a} 5\left[f(x)\right]^2 dx \tag{11.1}$$

وبالتالي عند إعتبارالدالة $f(x) = x^2$يعطى التابع المركب كمايلي :

$$G[f] = \int_{-a}^{a} 5x^4 dx = 2a^5 \tag{12.1}$$

3.1 خصائص

1.3.1 الإشتقاق [5], [3]

يخبرنامشتق الدالة عن كيفية تغيير الدالة $f(x)$ أثناء تغيير المتغير xبشكل طفيف وبنفس الطريقة يمكننا تحديد مشتق التابعي ل $F[f]$ ونستعمل هذا التعريف في إيجاد الطاقة الدنيا في طريقة التغاير التي سنتطرق لهالاحقا.الآن سيتم توضيح الطريقة بتعريف مشتق دالة أولا كما يلي:

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{f(x+\epsilon) - f(x)}{\epsilon} \tag{13.1}$$

ثانيا، نعرف تعريف مشتق تابعي [5], [3] كالتالي :

$$\delta F = F^{'}[v] = \frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon v]\,|_{\epsilon=0} = \int dx \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} v(x) \qquad (14.1)$$

بالتكافؤ، نكتب

$$\frac{\delta F(f(x)}{\delta f(y)} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{F(f(x) + \epsilon\delta(x-y)) - F(f(x))}{\epsilon} \qquad (15.1)$$

أي أن يمكن تمثيل هذا التابعي بشكل متكامل بمساعدة تابع δ: [4]

$$F_\delta[F] = \int_{x_1}^{x_2} \delta(x - x_0) f(x) dx \qquad (16.1)$$

حيث

$$\frac{\delta f(x)}{\delta f(x_0)} = \delta(x - x_0) \qquad (17.1)$$

2.3.1 قواعد

• عند إشتقاق مجموع تابعيي [5], [3]نجد:

$$\frac{\delta}{\delta f(x)}(F_1[f] + F_2[f]) = \frac{\delta F_1[f]}{\delta f(x)} + \frac{\delta F_2[f]}{\delta f(x)} \qquad (18.1)$$

• وجداؤهما

$$\frac{\delta}{\delta f(x)}(F_1[f]\, F_2[f]) = \frac{\delta F_1[f]}{\delta f(x)} F_2[f] + F_1[f] \frac{\delta F_2[f]}{\delta f(x)} \qquad (19.1)$$

يعطى نشر تايلوركما يلي:

$$\begin{aligned} F[f] &= \int dx P_0(x) + \int dx_1 dx_2 P_1(x_1, x_2) f(x_2) \\ &+ dx_1 dx_2 dx_3 P_2(x_1, x_2, x_3) + \ldots \end{aligned} \qquad (20.1)$$

حيث يمثل الحد الأول من الرتبة 0 كما يلي :

$$P_0(x) = F(f(x))|_{f(x)=0} \qquad (21.1)$$

وكذالك الثاني

$$P_1(x_1, x_2) = \frac{\delta F(f(x_1)}{\delta f(x_2}|_{f(x)=0} \tag{22.1}$$

الثالث كالتالي :

$$P_2(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{2}\frac{\delta^2 F(f(x_1))}{\delta f(x_2)\delta f(x_3)}|_{f(x)=0} \tag{23.1}$$

4.1 أمثلة

سنقوم بإشتقاق بعض الأمثلة عن التوابع المركبة كالتالي:

1. [5], [3]

$$F(f(y)) = (f(y))^n \tag{24.1}$$

بما أن

$$F[f] = \int dy F(f(y)) = \int dy (f(y))^n \tag{25.1}$$

عندما تشير n إلى عدد صحيح موجب ،ثم، لذالك،نتحصل على

$$\begin{aligned}
\frac{\delta F(f(y))}{\delta f(x)} &= \lim_{\epsilon\to 0}\frac{F(f(y)+\epsilon\delta(y-x)) - F(f(y))}{\epsilon} \\
&= \lim_{\epsilon\to 0}\frac{(f(y)+\epsilon\delta(y-x))^n - (f(y))^n}{\epsilon} \\
&= \lim_{\epsilon\to 0}\frac{(f(y))^n + n\epsilon(f(y))^{n-1}\delta(y-x) - (f(y))^n}{\epsilon} \\
&= n(f(y))^{n-1}\delta(y-x)) \qquad (26.1)
\end{aligned}$$

لذالك نتحصل على

$$\begin{aligned}
\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} &= \int dy \frac{\delta F(f(y))}{\delta f(x)} \\
&= \int dy\, n(f(y))^{n-1}\delta(y-x)) \\
&= n(f(x))^{n-1} \qquad (27.1)
\end{aligned}$$

2. نتطرق بعد ذلك الآن في إشتقاق معادلة الحركة فنكتب تابع الفعل كما يلي :

$$S[x] = \int_{ti}^{tf} dt' L(x(t'), \dot{x}(t')) \tag{28.1}$$

حيث

$$L(x(t), \dot{x}(t)) = T(\dot{x}(t)) - V(x(t)) \tag{29.1}$$

أي أن:

$$= \frac{1}{2} m(\dot{x}(t))^2 - V(x(t)) \tag{30.1}$$

ومنه نتحصل على:

$$\frac{\delta V(x(t'))}{\delta x(t)} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{V(x(t') + \epsilon \delta(t' - t)) - V(x(t'))}{\epsilon} \tag{31.1}$$

$$= V'(x(t'))\delta(t' - t) \tag{32.1}$$

حيث تم إيجاد :

$$V'(x(t')) = \frac{\partial V(x(t'))}{\partial x(t')} \tag{33.1}$$

وبالمثل مع $T(\dot{x}(t'))$

$$\begin{aligned} \frac{\delta T(\dot{x}(t'))}{\delta x(t)} &= \lim_{\epsilon \to 0} \frac{T(\dot{x}(t') + \epsilon \frac{d}{dt'} \delta(t' - t)) - T(\dot{x}(t'))}{\epsilon} \\ &= m(\dot{x}(t')) \frac{d}{dt'} \delta(t' - t) \end{aligned} \tag{34.1}$$

حيث قمنا بنشر تايلورحتى الرتبة الأولى. كذالك يتضح الآن أن:

$$\begin{aligned} \frac{\delta L(x(t'), \dot{x}(t'))}{\delta x(t)} &= \frac{\delta (T(\dot{x}(t)) - V(x(t')))}{\delta x(t)} \\ &= m\dot{x}(t') \frac{d}{dt'} \delta(t' - t) - V'(x(t'))\delta(t' - t) \end{aligned} \tag{35.1}$$

وبالتالي في هذه الحالة نحصل من أجل $t_i \leq t \leq t_f$ على :

$$\begin{aligned} \frac{\delta S[x]}{\delta x(t)} &= \int_{t_i}^{t_f} dt' \frac{\delta L(x(t'), \dot{x}(t')}{\delta x(t)} \\ &= \int_{t_i}^{t_f} \{dt' (m\dot{x}(t') \frac{d}{dt'} \delta(t' - t) - V'(x(t')\delta(t' - t)\} \\ &= -m\ddot{x}(t) - V'(x(t)) \\ &= -\frac{d}{dt} \frac{\partial L(x(t), \dot{x}(t))}{\partial \dot{x}(t))} + \frac{\partial L(x(t), \dot{x}(t))}{\partial x(t))} \end{aligned} \tag{36.1}$$

الجانب الأيمن هو بطبيعة الحال يذكرنا بمعادلة أولر لا غرانج .
حيث أن هذه هي معادلة أولر لاغرانج تعطي الحد الأقصى للفعل. الذي نحدد من خلاله مسار الجسيم والذي تحصلنا عليه بإشتقاق تابع الفعل

3. تعطى عبارة طاقة التبادل (بالوحدات الذرية) كالتالي :

$$E_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int \rho^{4/3}(\vec{r})d^3r \qquad (37.1)$$

يمكن إيجاد الكمون من خلال الإشتقاق كالتالي :

$$\delta E_X = \int d^3r \frac{\delta E_X}{\delta\rho(\vec{r})}\delta\rho(\vec{r}) \qquad (38.1)$$

ومنه

$$\frac{\delta E_X}{\delta\rho(\vec{r})}\delta\rho(\vec{r}) = \lim_{\epsilon\to 0}\frac{E_X\left[\rho(\vec{r})+\epsilon\delta(\vec{r}-\vec{r}')\right]-E_X[\rho(\vec{r})]}{\epsilon} \qquad (39.1)$$

$$\begin{aligned}
E_X\left[\rho(\vec{r})+\epsilon\delta(\vec{r}-\vec{r}')\right] &= -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}\int\left[\rho(\vec{r})+\epsilon\delta(\vec{r}-\vec{r}')\right]^{4/3}d^3 \\
&= -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}\int\rho^{\frac{4}{3}}\left[1+\frac{\epsilon\delta}{\rho}\right]^{4/3}d^3r \\
&= -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}\int\rho^{\frac{4}{3}}(1+\epsilon\frac{4}{3}\frac{\delta}{\rho})d^3r \\
E_X\left[\rho(\vec{r})+\epsilon\delta(\vec{r}-\vec{r}')\right] &= -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}\int\rho^{\frac{4}{3}}d^3r \\
&- (\frac{3}{\pi})^{1/3}\epsilon\int\rho^{\frac{1}{3}}\delta(\vec{r}-\vec{r}')d^3r \\
&- (\frac{3}{\pi})^{1/3}\epsilon\int\rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}') \qquad (40.1)
\end{aligned}$$

ومنه بتعويض 40.1 في39.1 نجدأن قيمة الإشتقاق كالتالي :

$$\frac{\delta E_X}{\delta\rho(\vec{r})} = -\left(\frac{3}{\pi}\right)\rho^{1/3}(\vec{r}) \qquad (41.1)$$

لدينا

4. تمثل العبارة التالية تابعي تفاعل إلكترون -إلكترون كالتالي :

$$E_{ee}[n] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\int\int\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d^3rd^3r'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \qquad (42.1)$$

حساب

$$\int dr \frac{\delta E_{ee}}{\delta \rho} \delta \rho \tag{43.1}$$

القيام بنشر تايلور

$$\frac{\delta E_{ee}}{\delta \rho} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int\int \frac{\left[\rho(\vec{r}) + \epsilon\delta(\vec{r} - \vec{r}')\right]\left[\rho(\vec{r}') + \epsilon\delta(\vec{r}' - \vec{r})\right] d^3r d^3r'}{\epsilon|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{44.1}$$

$$- \int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d^3r d^3r'}{\epsilon|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

ومنه :

$$= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\left[\int\int \frac{\rho(\vec{r})\delta(\vec{r}' - \vec{r})d^3r d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\right] \tag{45.1}$$

$$+ \left[\int\int \frac{\rho(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}')d^3r d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \; \epsilon \int\int \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')\delta(\vec{r}' - \vec{r})d^3r d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\right]$$

وعليه:

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})d^3r}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{46.1}$$

5.1 المبدأ التغايري

يعتبر مبدأ التغايري طريقة تقريب تستعمل في معظم الأحيان في الحساب التقريبي لطاقة الحالة الأساسية لنظام مستقر ، حيث أن مؤثر الهاملتون $\hat{H}$الذي يصف النظام المراد البحث عن طاقة حالته الأساسية حيث إن القيمة المتوسطة لهاملتوني النظام في الحالة الكمية المنظمة $|\psi\rangle$ يكون دائما أكبر من أو يساوي طاقة الحالة الأساسية E_0، حيث تمثل المعادلة التي تنص على مبدأ التغايري كالتالي :

$$\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0 \tag{47.1}$$

1.5.1 طريقة التقريب التغايري [8,6,5]

نقترح دالة لغرض حساب طاقة الحالة الأساسية التي تعتمد على وسيط أو عدة وسائط للتغاير α_i

$$\psi = \psi(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_i, \ldots) \tag{48.1}$$

نبدأ بحساب

$$E\left[\psi(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_i, \ldots)\right] = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{49.1}$$

وفي الطريقة الموالية نبحث على وسائط لتغاير α_i التي تحدد أقل طاقة للنظام للمعادلة (49.1) كالتالي :

$$\frac{\partial E(\alpha_1, \ldots, \alpha_s)}{\partial \alpha_i} = 0,\ i = 1, \ldots s \tag{50.1}$$

حيث كلما أقتربنا إلى القيمة E_0 في حساب القيمة المتوسطة كلما كانت النتيجة أدق، وبالتالي نختار دالةموجة قريبة إلى الصيغة الحقيقية للدالة الموجية الأساسية [?] ، إذن فإن أصغر قيمة للقيمة المتوسطة للمعادلة (47.1) تعطينا أفضل نتيجة لطاقة المستوي الأساسي . سنقوم بتوضيح الطريقة التي نعرف عنها كل شيء (دوال الموجة ، الطاقات، ...)

ملاحظة

عندما نختار دالة الموجة المقترحةψ نحاول دائما أختيارها بحيث تكون أقرب صيغة إلى الدالة الحقيقية من أجل أن تكون الدقة أكبر .

6.1 مثال عن الحالة الأساسية لذرة الهيدروجين [9]

نعتبر هاملتوني ذرة الهيدروجين المثالية كالتالي :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{51.1}$$

حيث المستوي الأ ساسي للذرة هو $1s$ ويوافق ل $l = 0$ وبالتالي نقترح دالة الموجة قطرية من الشكل $\psi(r)$ كالتالي:

$$\Psi(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2} \tag{52.1}$$

ثم نقوم بحسا ب

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int \psi^* \psi d^3r \tag{53.1}$$

حيث يمثل عنصر الحجم d^3r كالتالي :

$$d^3r = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \tag{54.1}$$

ومنه

$$\Rightarrow \langle\psi|\psi\rangle = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{-3/2} \tag{55.1}$$

حساب القيمة المتوقعة للهاملتوني بإستخدام هذه الدالة كالتالي :

$$E(\alpha) = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \tag{56.1}$$

حيث مؤثر الهاملتون مركب من مؤثر طاقة حركية وطاقة كامنة كالتالي :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \tag{57.1}$$

أي

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{58.1}$$

حيث فصلنا الطاقة الحركية والكامنة كالتالي :

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle \tag{59.1}$$

حيث نبدأ بحساب الطاقة الحركية كالتالي:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) \tag{60.1}$$

حيث متوسط الطاقة الحركية كالتالي :

$$\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle = \int \psi^* \hat{T} \psi d^3r \tag{61.1}$$

أي :

$$= 4\pi \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)e^{-\alpha r^2}\right] r^2 dr \tag{62.1}$$

ومنه نجد متوسط الطاقة الحركية كالتالي :

$$\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle = \frac{3\pi^{3/2}\hbar^2}{2^{5/2}m\sqrt{\alpha}} \tag{63.1}$$

الآن نقوم بحساب متوسط الطاقة الكامنة كالآتي :

$$\begin{aligned}\langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle &= \int \psi^*\hat{V}\psi d^3r \\ &= 4\pi\int_0^\infty e^{-\alpha r^2}\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)e^{-\alpha r^2}r^2dr \end{aligned} \tag{64.1}$$

ومنه نجد متوسط الطاقة الكامنة كالتالي:

$$\langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\alpha} \tag{65.1}$$

إذن الطاقة تمثل كالتالي :

$$E(\alpha) = \frac{\langle\psi|\widehat{H}\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = -\frac{3\hbar^2}{2m}\alpha\frac{e^2\sqrt{\alpha}}{\sqrt{2}\epsilon_0\pi^{\frac{3}{2}}} \tag{66.1}$$

البحث على قيم α_0التي تحقق أقل طاقة للنظام أي

$$\frac{\partial E(\alpha)}{\partial\alpha}\,|_{\alpha=\alpha_0} = 0 \tag{67.1}$$

ومنه:

$$\alpha_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2}\left(\frac{2m}{3\hbar^2}\right)^2 \tag{68.1}$$

نعوض α_0 في عبارة E نجد:

$$E(\alpha_0) = -\left(\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)}\right)^2\left(\frac{8}{3\pi}\right) \tag{69.1}$$

$$E(\alpha_0) = -11.22\text{eV} \tag{70.1}$$

وهي نتيجة مقبولة جدا بالنظر إلى معرفتنا بطاقة ذرة الهيدروجين الاساسية هي : $0.825\text{Ry} = -13.6\text{eV}$

المراجع

[1] J.Griffiths. D, introduction to Quantum Mechanics, Premitice Hall, (1995).

[2] Guynmont. M, Structure de la Matiere, Atomes liaisons chimiques atomes et molecules, application technologiques, Dunod Paris, (2002).

[3] Blundell, S.J and Lancaster, T.Quantum Field Theory for the Gifted Amateur, Oxford University Press (2014).

[4] Engel, E et al, Density functional Theory, Theoritical and Mathematical Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2011).

[5] Das, A. Field theory: a path integral approach, Second Edition, Springer (2006).

[6] Alsangul. C,Mecanique Quantique 2, de boeck (2008).

[7] Tannoudji, C C, et al Mecanique Quantique 1 et 2., Forth edition (2008).

[8] Grainer. W, Quantum Mechanics an introduction, Springer, forth edition, (2001).

[9] Gaigeot. M, Interaction Dans La Matière et Methodes Théoriques de Chemie Quantique, notes de cours, Universite d'Evry val d'Essonne France, (2009).

الفصل 2
حل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين

1.2 المقدمة

إن دراسة الذرات والأيونات وحيدة الإلكترون تساعدنا على فهم المسائل المتعلقة بالتركيبة الذرية , لذلك من المهم دراسة المسألة الأبسط والتي يمكن حلها حلا دقيقا دون اللجوءإلى طرق التقريب والتي هي مسألة ذرة الهيدروجين . سنتطرق في هذا الفصل لحساب طاقات ذرة الهيدروجين بدون إستعمال أي تقريبات بواسطة حل معادلة شرودينغر المستقرة في ثلاث أبعاد (الاحداثيات الكروية). [1]

2.2 معادلة شرودينغر في ثلاث أبعاد

1.2.2 معادلة شرودينغر في ثلاث أبعاد بدلالة الأ حداثيات الكارتيزية [2]

نعتبر جسيم يتحرك في ثلاث أبعاد تعطى عبارة مؤثر الهاملتون الذي يحدد طاقة النظام الفيزيائي , في حال وجود كمون $V(r)$ كالتالي:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}) \qquad (1.2)$$

$$= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}) \qquad (2.2)$$

حيث في العبارة (1.2)يمثل الحد الأول مؤثر الطاقة الحركية والثاني يمثل مؤثر الطاقة الكامنة

حيث يمثل كل من مؤثر الموضع والدفع الخطي في ثلاث أبعاد كالتالي:

$$\hat{\vec{r}} = \hat{x}\vec{e_x} + \hat{y}\vec{e_y} + \hat{z}\vec{e_z} \tag{3.2}$$

$$\hat{\vec{p}} = \hat{p_x}\vec{e_x} + \hat{p_y}\vec{e_y} + \hat{p_z}\vec{e_z} \tag{4.2}$$

من أهم الحالات التي يتم دراستها في ميكانيك الكم هو الحالات التي يكون فيها الكمون الذي يخضع له النظام غير متعلق بالزمن . وفي دراستنا هذه نبحث عن القيم الذاتية لمؤثر الطاقة $\hat{H}$ غير المتعلق بالزمن أيضا ،وهي تمثل الطاقات المتاحة للجملة الفيزيائية .

نسقط معادلة شرودنغر على أساس الموضع بإستعمال حالات الموضع في ثلاث أبعاد $|\vec{r}\rangle = |x, y, z\rangle$:

$$\langle\vec{r}|\hat{H}|\psi(t)\rangle = \langle\vec{r}|i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle \tag{5.2}$$

إذن نعوض الهاملتون كالتالي :

$$\left\langle\vec{r}\left|\left[\frac{\hat{p_x^2}}{2m} + \frac{\hat{p_y^2}}{2m} + \frac{\hat{p_z^2}}{2m} + V(\hat{\vec{r}})\right]\right|\psi(t)\right\rangle = \left\langle\vec{r}|i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\right\rangle \tag{6.2}$$

وكذالك بتعويض قيمة مؤثر الدفع الخطي كالتالي:

$$\left[\frac{(-i\hbar)^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{d}{dt}\psi(\vec{r}, t) \tag{7.2}$$

حيث أن ∇^2 في الأحداثيات الكارتيزية تمثل:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{8.2}$$

حيث معادلة شرودينغر المتعلقة بالزمن بالأحداثيات الكارتيزية التي تصف جالة الجسيم غير النسبي بدالة موجية $\psi(x, t)$ تحقق معادلة شرودينغر تمثل كالتالي :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{d}{dt}\psi(\vec{r}, t) \tag{9.2}$$

اذا كان الكمون V لا يتعلق بالزمن ومن أجل الحالات المستقرة فيمكن كتابة دالة الموجة ψ كالتالي :

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n\psi_n(\vec{r})\phi_n(t) \tag{10.2}$$

$$= \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar}\psi_n(\vec{r}) \tag{11.2}$$

وتكون طاقة الجسيم محددة تماما وتساوي E و $\psi_n(\vec{r})$ تحقق معادلة شرودنغرالغير المتعلقة بالزمن كالتالي:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (12.2)$$

ونظم دالة الموجة في ثلاث أبعاد هو

$$\int\int\int dr^3|\psi(\vec{r})|^2 = 1 \qquad (13.2)$$

إذن دالة الموجة منظمة وتشكل أساس متعامدا ومتجانسا. من خلال المعادلة (1.12) نلاحظ أن طاقة الكامنة تتعلق بالموضع $\vec{r}$

2.2.2 معادلة شرودينغر في ثلاث أبعاد بالأحداثيات الكروية [2]

3.2.2 الكمون المركزي

إذا كانت طاقة كمون $V(\vec{r})$تتعلق فقط بالبعد r من نقطة محددة ولتكن هذه النقطة التي يكون من أجلها البعد r ل$V(\vec{r})$ هي المبدأ Oإذن يسمى الكمون في هذه الحالة بالكمون المركزي , أي له تناظر كروي , لذالك يكون من المناسب كتابة المعادلة السابقة بالأحداثيات الكروية بإستخدام العلاقات التالية:

الإحداثيات الكروية (r,θ,ϕ) $\rightarrow$ الإحداثيات الكارتيزية (x,y,z)

$$\begin{aligned} x &= r\sin(\theta)\cos(\phi), \quad r = \sqrt{(x^2+y^2+z^2)} \\ y &= r\sin(\theta)\sin(\phi), \quad \theta = \arccos\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \\ z &= r\cos(\theta), \quad \phi = \arctan(\frac{y}{x}). \end{aligned} \qquad (14.2)$$

حيث يمثل عنصر الحجم في الأحداثيات الكروية كالتالي : $d^3r = r^2\sin\theta dr d\theta d\phi$
وعليه نكتب تكامل النظم لدالة الموجة كالتالي :

$$\int_0^\infty dr\int_0^{\pi/2} d\theta\int_0^{2\pi} d\phi r^2\sin(\theta)|\psi(\vec{r})|^2 = 1$$

إذن دالة الموجة منظمة وتشكل أساس متعامد ومتجانس حيث اللابلاسيان في الإحداثيات

الكروية :(البرهان عليه سيتم في الملحق)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial \theta}(sin(\theta)\frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (15.2)$$

ثم نعوض لابلاسيان في الأحداثيات الكروية (15.2)في المعادلة (12.2)فنتحصل على معادلة شرودينغر الغير المتعلقة بالزمن في الأحداثيات الكروية كالتالي :

(16.2)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial \theta}(sin(\theta)\frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 sin(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right]\psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

4.2.2 ذرة الهيدروجين [3--5]

تعتبر ذرة الهيدروجين أختبار حقيقي لمدى صحة فرضيات ميكانيك الكم, وهي العنصر الذري الغالب في الكون،وتعتبر كذالك أبسط نظام فيزيائي مكون من إلكترون وبروتون يؤثر بينهما كمون كولوم ، ومن مميزاتها أن النتيجة توافق التجربة توافقا تاما .

تتكون ذرة الهيدروجين من بروتون وإلكترون كتلتيهما على الترتيب M_1 وM_2 حيث أن الكمون الكهربائي هو الوحيد المسؤول عن التفاعل بينهما إذن نكتب الهاملتوني الذي يصف ذرة الهيدروجين كالتالي:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p_1}}^2}{2M_1} + \frac{\hat{\vec{p_2}}^2}{2M_2} + V(\hat{\vec{r_1}} - \hat{\vec{r_2}}) \quad (17.2)$$

حيث يمثل الحد الأول والثاني على الترتيب مؤثر الطاقة الحركية للإلكترون ولبروتون والحد الأخير يمثل مؤثر الطاقة الكامنة ويتعلق بالموضع النسبي (للإلكترون والبروتون). فإن حل معادلة شرودينغر بإستخدام هذا الهاملتون يكون صعبا وذلك لأن الطاقة الكامنة تتعلق بالموضع النسبي فبإمكاننا تغيير المتغيرات لأن الدراسة في معلم عام تكون صعبة ويستحسن أختيار معلم مناسب للدراسة بحيث نفصل حركة جملة الجسيمين عن حركتهما النسبية بالنسبة لبعضهما البعض ، بإستعمال مؤثري الموضع والدفع الخطي لمركز الكتلة كالتالي:

$$\hat{\vec{P}} = \hat{\vec{p_1}} + \hat{\vec{p_2}} \quad (18.2)$$

$$\hat{\vec{R}} = \frac{M_1\hat{\vec{r_1}} + M_2\hat{\vec{r_2}}}{M_1 + M_2} \quad (19.2)$$

ومؤثري الموضع و الدفع الخطي النسبيين :

$$\hat{\vec{r}} = \hat{\vec{r_1}} - \hat{\vec{r_2}} \tag{20.2}$$

$$\hat{\vec{P}} = \frac{M_2\hat{\vec{p_1}} - M_1\hat{\vec{p_2}}}{M_1 + M_2} \tag{21.2}$$

حيث الكتلة الكلية تمثل:

$$M = M_1 + M_2 \tag{22.2}$$

كذالك

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \tag{23.2}$$

حيث أن عبارة (23.2)تسمى بالكتلة المختزلة

نكتب الآن الهاملتون كالتالي :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p^2}}}{2\mu} + \frac{\hat{\vec{P^2}}}{2M} + V(\vec{r}) \tag{24.2}$$

نلاحظ أن الهاملتوني الكلي مركب من جزئين أحدهما لا يتعلق إلا بالشعاع النسبي والثاني لا يتعلق إلا بمركز الكتل وكلا الجسيمين مستقلان تماما عن بعضيهما ومؤثرات الأندفاع والموضع تنتميان إلى فضائين مختلفين , فنستطيع إذن أن نفصل الهاملتوني على شكل مجموع مؤثري هاملتونيين مستقلين أي أن :

$$\hat{H} = \hat{H}_{cm} + \hat{H}_{rel} \tag{25.2}$$

حيث أن الهاملتون$\hat{H}_{cm}$يصف الحركة الحرة لمركز كتلةالنظام (دفعه الخطي $\vec{P}$ وكتلته الكلية M).
حيث معادلته تمثل كالتالي :

$$\hat{H}_{cm} = \frac{\hat{\vec{P^2}}}{2M} \tag{26.2}$$

و

$$\hat{H}_{rel} = \frac{\hat{\vec{p^2}}}{2\mu} + V(\hat{\vec{r}}) \tag{27.2}$$

والهاملتون $\hat{H}_{rel}$ يصف الحركة النسبية للجسيمين تحت تأثير كمون $V(\hat{\vec{r}})$ بالدفع الخطي ($\vec{p}$ والكتلة المختزلة μ)

سوف نأخذ بعين الأعتبار أثناء دراستنا لذرة الهيدروجين فقط الجزء المتعلق بالشعاع النسبي , بما أن كتلة البروتون كبيرة جدا أمام كتلة الإلكترون فإن مركز الكتل يؤخذ متطابقا مع مركز البروتون .

لتكن $\{\hat{X}_i\}$و$\{\hat{P}_i\}$ أحداثيي $\vec{R}$ و$\vec{P}$ على التوالي وكذالك $\{\hat{x}_i\}$و$\{\hat{p}_i\}$ أحداثيي $\hat{\vec{r}}$و$\hat{\vec{p}}$ على التوالي

إذن الآن نكتب علاقات التبادل كالتالي :

$$[\hat{x}_j, \hat{P}_k] = 0,\ [\hat{X}_j, \hat{P}_k] = i\hbar\delta_{jk}\ ,[\hat{X}_j, \hat{p}_k] = 0,\ [\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk},$$

ومنه

$$[\hat{H}, \hat{H}_{rel}] = 0, \qquad \left[\hat{\vec{P}}, \hat{H}\right] = 0, \qquad \left[\hat{\vec{P}}, \hat{H}_{rel}\right] = 0$$

ينتج عن ذلك أساس مشترك من الدوال الخاصة ل $\hat{H}_{rel}$,$\hat{\vec{p}}$, $\hat{H}$ في آن واحد

الدوال الخاصة ل$\hat{\vec{P}}$ هي الأمواج المستوية $e^{i\vec{K}.\vec{R}}$ حيث $\vec{K} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ هو شعاع موجه كيفي ،وبالتالي فإنها تمثل موجة مستوية مصاحبة لحركة جسم حر كتلته M، ولا يفيدنا حل هذه المعادلة .

وعليه نبحث عن أساس خاص من الشكل

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K}.\vec{R}}\psi(\vec{r}) \qquad (28.2)$$

في المعادلة (28.2) $\psi(\vec{r})$ هي دالة خاصة ل $\hat{H}_{rel}$ ، فتصبح معادلة شرودينغر الغير متعلقة بالزمن لذرة الهيدروجين كالتالي :

$$\hat{H}_{rel}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (29.2)$$

بما أن $\left[\hat{\vec{P}}, \hat{H}\right] = 0$ فإن الدفع الخطي الكلي محفوظ لايوجد مبدأ مفضل وبالتالي المسألة محفوظة (لا متغايرة بالإنسحاب)

إذن يمكن تبسيط المسألة إلى دراسة جسيم واحد كتلته μ (الكتلة المختزلة)في كمون $V(\vec{r})$ ممركز عند المبدأ، حينئذ يصبح الهاملتوني لذرة الهيدروجين كالتالي :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}^2}}{2\mu} + V(\vec{r}) \qquad (30.2)$$

أي يمثل كذالك كالآتي :

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\vec{r}) \qquad (31.2)$$

بكتابة معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين بإستعمال الأحداثيات الكارتيزية كالتالي :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (32.2)$$

أي أن المعادلة(32.2) تمثل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين في الأحداثيات الكارتيزية الغير متعلقة بالزمن .

بماأن الكمون $V(\vec{r})$ لذرة الهيدروجين لا يمكن فصله فهو كمون مركزي ,إن الأنسب لدراسة الكمونات المركزية هو الأحداثيات الكروية , إذن نكتب معادلة شرودينغر في هذه الأحداثيات .فنعوض عبارة لابلاسيان المعادلة (15.2)في المعادلة (31.2) فيصبح المؤثر $\hat{H}$ كالتالي :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2 sin(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] + V(r) \qquad (33.2)$$

بما أن إلكترون ذرة الهيدروجين في حركة دورانية حول البروتون ,فيملك دفع زاوي مداريL أي يمتلك طاقة حركة وكذالك يمتلك طاقة حركية خطية قطرية p_r.

5.2.2 الدفع الزاوي المداري

كل جسيم في حركة دورانية (اي له دفع زاوي مداري) يمتلك طاقة حركة . إذن نكتب الهاملتون بدلالة مؤثر الدفع الزاوي المداري $\hat{\vec{L}}$ والدفع الخطي القطري $\hat{p}_r$ كالتالي:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p_r^2}}{2\mu} + \frac{\hat{L^2}}{2I} + V(\hat{\vec{r}}) \qquad (34.2)$$

حيث :

I : عزم عطالة جسيم حول المبد أ

$\frac{\hat{p_r^2}}{2\mu}$: الطاقة الحركية الخطية (القطرية)

$\frac{\hat{L}^2}{2I}$:الطاقة الحركية الدورانية

مثل ماهو عليه الحال في الميكانيك الكلاسيكية ,نعرف مؤثر الدفع الزاوي المداري كالتالي:

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \qquad (35.2)$$

والذي يمكن إيجاد مركباته في الأحداثيات الكروية كالتالي :

$$\hat{L}_x = i\hbar(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}) \qquad (36.2)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}) \quad (37.2)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (38.2)$$

من هده المعادلات الثلاثة (السابقة) لدينا :

$$\hat{L^2} = \hat{L_x^2} + \hat{L_y^2} + \hat{L_z^2} \quad (39.2)$$

$$= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \quad (40.2)$$

نلاحظ أن مؤثر الإندفاع الزاوي لا يعتمد على r ويعتمد على θ,ϕ, بقى تحديد مؤثر الدفع الخطي القطري $\hat{p}_r$ الذي يتعلق إلا بr:
بما أن$\hat{\vec{r}}$ و$\hat{\vec{p}}$ لا يتبادلان نكتب (البرهان عليه سيتم في الملحق لاحقا) إذن يمثل كالتالي :

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2}\left[(\frac{\hat{\vec{r}}}{r}).\hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}}.(\frac{\hat{\vec{r}}}{r})\right] \quad (41.2)$$

أي:

$$= -i\hbar(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}) \quad (42.2)$$

حيث نأخذ مربع (42.2)نجد:

$$\hat{p_r}^2 = \left[-i\hbar(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r})\right]^2 \quad (43.2)$$

$$= -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}) \quad (44.2)$$

$$= -\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) \quad (45.2)$$

عزم عطالة كتلة نقطية حول المبدأ هو $I = \mu r^2$، فنكتب معادلة القيم الخاصة كالتالي:

$$\langle\vec{r}|\hat{H}|\psi\rangle = \langle\vec{r}|E|\psi\rangle \quad (46.2)$$

بتعويض الهاملتون في المعادلة (33.2) كالتالي:

$$\langle \vec{r}| \left[\frac{\hat{p_r}}{2\mu} + \frac{\hat{L^2}}{2\mu r^2} + V(\hat{\vec{r}}) \right] |\psi\rangle = E\psi(\vec{r}) \tag{47.2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial \theta}(sin(\theta)\frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 sin(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right]\psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{48.2}$$

أي أن المعادلة (48.2) تمثل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين في الأحداثيات الكروية غير متعلقة بالزمن .

إن $\hat{L}^2$ يتبادل مع الهاملتوني . وكذالك المؤثر $\hat{L}_z$ يتلائم مع $\hat{p}_r^2$ و $V(r)$ و$\hat{L}^2$ وبالتالي فإنه يتبادل مع الهاملتوني فنقول أن المؤثرات $\hat{L}_z$.$\hat{L}^2$ و$\hat{H}$ تمتلك دوال ذاتية مشتركة ، فنستطيع أن نكتب :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{49.2}$$

$$\hat{L}^2|\psi\rangle = l(l+1)\hbar^2|\psi\rangle \tag{50.2}$$

$$\hat{L}_z|\psi\rangle = m_l\hbar|\psi\rangle \tag{51.2}$$

وبالتالي نستنتج أن هذه الدوال الذاتية المشتركة تتناسب مع المتوافقات الكروية من خلال المعادلة 48.2 نلاحظ الهاملتوني جزء منه يتعلق بالزوايا (θ,ϕ)وجزء يتعلق بالموضع rوكذالك الكمون $V(r)$ يتعلق إلا بr ولا يتعلق بθ,ϕ لأنه كمون مركزي إذن يجب علينا فصل المتغيرات .

3.2 فصل المتغيرات

الفكرة الأساسية وراء فصل المتغيرات هي الدالة الموجية في الأحداثيات الكروية تعتمد على r,θ,ϕ أي أن الجهد يتعلق ب r ولا يتعلق بالزوايا θ,ϕ لذالك يمكن كتابة دالة الموجة كحاصل ضرب دالتين لتعطي في النهاية الدالة $\psi(r,\theta,\phi)$ جزء منها يتعلق بr والجزء الآخر يتعلق بθ,ϕ أي على الشكل التالي :

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta,\phi) \tag{52.2}$$

بعد ذلك نعوض المعادلة (52.2)في (1.14) سنجد:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{Y(\theta,\phi)}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r))+\frac{R(r)}{r^2 sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}(Y(\theta,\phi))+\frac{R(r)}{r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y(\theta,\phi)\right]$$

$$+V(r)R(r)Y(\theta,\phi)=ER(r)Y(\theta,\phi) \qquad (53.2)$$

نضرب طرفي المعادلة (53.2) ب: $-2\mu r^2/\left[\hbar^2 R(r)Y(\theta,\phi)\right]$:

$$\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r))-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[V(r)-E\right]r^2+\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\theta,\phi))-\frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y(\theta,\phi)\right]=0 \qquad (54.2)$$

حيث نلاحظ من خلال هذه المعادلة أن الطرف الأيمن يعتمد على الزوايا θ,ϕ فقط والطرف الأيسر يعتمد على البعد r فقط لذالك الطريقة الوحيدة التي تجمع الجزء القطري بالجزء الزاوي لنتحصل على 0 من أجل القيم (θ,ϕ,r) هو أن يكون كل جزء ثابت لنتحصل على المعادلتين كالتالي :

$$\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r))-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[V(r)-E\right]r^2=l(l+1) \qquad (55.2)$$

نضرب المعادلة (54.2)ب $R(r)/r^2$ ثم نرتب الحدود نجد :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r))-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[V(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}-E\right]R(r)=0 \qquad (56.2)$$

$$\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\theta,\phi))-\frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y(\theta,\phi)\right]=-l(l+1) \qquad (57.2)$$

تسمى المعادلة(56.2)بالمعادلة القطرية وهي المعادلة التي تحتوي على طاقة الكمون أي المحددة للمسألة وكذالك المعادلة (57.2) وهي لا تحتوي على طاقة الكمون وتسمى بالمعادلة الزاوية لذالك فإن حل هذه المعادلة هو حل عام يصلح لأي مسألة .

1.3.2 المعادلة الزاوية

نضرب طرفي المعادلة الزاوية (57.2) ب$sin^2\theta(\theta,\phi)$ أي:

$$sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\theta,\phi)+l(l+1)sin^2\theta Y(\theta,\phi)+\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y(\theta,\phi)=0 \qquad (58.2)$$

حل هذه المعادلة هو الحصول على شكل الدالة $Y(\theta,\phi)$ ويمكن فصل المعادلة الأخيرة بفرض أن :

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi) \qquad (59.2)$$

ستكون بذالك مهمتنا هو الحصول على شكل الدالة Θ والدالة Φ حتى نحصل على شكل الدالة $Y(\theta,\phi)$
نقسم طرفي المعادلة (58.2) على (59.2) كالتالي :

$$\frac{sin\theta}{\Theta(\theta)}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+l(l+1)sin^2\theta+\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\Phi^2}=0 \qquad (60.2)$$

فنتحصل بذالك على أن الطرف الأيمن يعتمد على الزاوية ϕ والطرف الأيسر يعتمد على الزاوية θ وبالتالي يمكن أعتبار أن كل طرف يساوي مقدار ثابت وليكن m_l^2 لنحصل على المعادلتين كالتالي:

$$\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\Phi^2}\Phi(\phi)=-m_l^2 \qquad (61.2)$$

حيث تمثل هذه المعادلة بالمعادلة المدارية السمتية وكذالك

$$\frac{sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+l(l+1)sin^2\theta=m_l^2 \qquad (62.2)$$

تمثل هذه بالمعادلة القطبية

4.2 حل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين

بعد أن تم فصل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين إلى ثلاث معادلات تفاضلية عادية لكل متغير على حدى , يجب علينا حلها كالتالي :

1.4.2 حل المعادلة المدارية السمتية

$$\frac{\partial^2}{\partial \Phi^2}\Phi(\phi) = -m_l^2\Phi(\phi) \tag{63.2}$$

المعادلة التفاضلية التالية المتعلقة بϕ والتي حلها من الشكل :

$$\Phi(\phi) = Ae^{im_l\phi} \tag{64.2}$$

$$\Phi(\phi) = Be^{-im_l\phi} \tag{65.2}$$

نختار مبدئيا الحل (65.2) فقط حسب شرط التنظيم ، مع العلم أن تابع الموجة يجب أن يكون بقيمة واحدة في كل نقطة أي نطبق الشروط الحدية كالتالي :

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \phi_{m_l}(\phi + 2\pi) \tag{66.2}$$

نعوض في عبارة الحل كالتالي :

$$e^{im_l\phi} = e^{im_l\phi}e^{im_l 2\pi} \tag{67.2}$$

$$= e^{im_l 2\pi} = 1 \tag{68.2}$$

يترتب عن هذا أن العدد الكمي المغناطيسي m_l يأخذ أعداد صحيحة كالتالي :

$$m_l = 0 \pm 1, \pm 2, .. \tag{69.2}$$

إذن يصبح شكل الحل كالتالي:

$$\Phi_{m_l}(\phi) = Ae^{im_l\phi} \tag{70.2}$$

هذه الدوال منظمة و متعامدة في المجال $0 \leq \phi \leq 2\pi$, من خلال ذلك يمكن تعيين ثابت التنظيم من شرط التنظيم كالتالي:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*_{ml}(\phi)\Phi_{m_l'}(\phi)d\phi = (Ae^{im_l\phi})(Ae^{-im_l\phi})d\phi = 1 \Longrightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \qquad (71.2)$$

ومنه نكتب الحل للمعادلة المدارية السمتية المنظمة كالتالي :

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\phi} \qquad (72.2)$$

2.4.2 الحل بالنسبة للمعادلة القطبية Θ

حيث يمكن إعادة كتابة المعادلة القطبية كالتالي :

$$sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right) + \left[l(l+1)sin^2\theta - m_l^2\right]\Theta(\theta) = 0 \qquad (73.2)$$

لكي يكون لهذه المعادلة حل في المجال $0 \leq \theta \leq \pi$ لابد أن يكون l عدد صحيح غير سالب , يعطى حل هذه المعادلة المعقدة من الشكل التالي:

$$\Theta(\theta) = AP_l^{m_l}(cos\theta) \qquad (74.2)$$

حيث $P_l^{m_l}$ هي دالة لجندر المرتبطة وتمثل كالتالي :

$$P_l^{m_l} = (1-x^2)^{|m_l|/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^{m_l}P_l(x) \qquad (75.2)$$

حيث $P_{l(x)}$ هو كثير حدود لجندر ذو الرتبة l والمعرفة بعبارة روديغز كالتالي:

$$P_l(x) = \frac{1}{2l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l(x^2-1)^l \qquad (76.2)$$

بعض الحدود لعبارة روديغز : ومنه:

$$P_0(x) = 1, \qquad P_1(x) = \tfrac{1}{2}(2x), \qquad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1) \qquad (77.2)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3-3x), \quad P_4(x) = \tfrac{1}{8}(35x^4-30x^2+3), \quad P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5-70x^3-15x) \qquad (78.2)$$

إذا كان m_l عدد فردي فإن $P_l^{m_l}(x)$ بها حد $\sqrt{1-x^2}$ وكذالك إذا كان $|m_l| > l$ و $l \leq m_l \leq -l$

المعادلة (75.2) تضفي إلى أن $P_l^{m_l} = 0$ من أجل أي قيمة لl وبالتالي هناك $(2l+1)$ قيمة ممكنة لm_l بحيث l تأخذ القيم الصحيحة

$$l = 0, 1, 2, \ldots \tag{79.2}$$

كذالك العدد الكمي المغناطيسي يأخذ القيم التالية :

$$m_l = -l, -l+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l \tag{80.2}$$

بعض دوال لجندر المرتبطة $P_l^{m_l}(\cos\theta)$ تمثل كالتالي:

$$P_2^1 = 3\sin\theta\cos\theta \tag{81.2}$$

$$P_2^0 = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \tag{82.2}$$

$$P_3^3 = 15\sin\theta(1 - \cos^2\theta) \tag{83.2}$$

$$P_3^2 = 15\sin^2\theta cos^2\theta \tag{84.2}$$

$$P_3^1 = \frac{3}{2}\sin\theta(5cos^2\theta - 1) \tag{85.2}$$

$$P_3^0 = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \tag{86.2}$$

إذن حل المعادلة القطبية يعطى كالتالي:

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \sqrt{\frac{(l-m_l)!(2l+1)}{(l+m_{l)!}4\pi}} P_l^{m_l}(\cos\theta) \tag{87.2}$$

إذن دوال الموجة الزاوية المنظمة تسمى بالتوافقيات الكروية فتمثل كالتالي:

$$Y_l^{m_l}(\theta,\phi) = \epsilon\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!}} e^{im_l\phi} P_l^{m_l}(\cos\theta) \tag{88.2}$$

حيث :

$$\epsilon = (-1)^{m_l},\ m_l \geqslant 0 \tag{89.2}$$

و

$$\epsilon = 1,\ m_l \leqslant 0 \tag{90.2}$$

أي أن المتوافقات الكروية هي الدوال الذاتية المشتركة للمؤثرين $\hat{L}_z$ و$\hat{L}^2$ في تمثيل الموضع :

$$Y_l^{m_l}(\theta,\phi) = \langle \theta,\phi|l,m_l\rangle \tag{91.2}$$

حيث $|l,m_l\rangle$ هي الكاتات الذاتية المشتركة للمؤثرين $\hat{L}^2$ و $\hat{L}_z$:

$$\hat{L}^2|l,m_l\rangle = l(l+1)\hbar^2|l,m_l\rangle \tag{92.2}$$

$$\hat{L}_z|l,m_l\rangle = m_l\hbar|l,m_l\rangle \tag{93.2}$$

حيث أن المتوافقات الكروية منظمة :

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta |Y_l^{m_l}(\theta,\phi)|^2 = 1 \tag{94.2}$$

إذا كان هاملتوني جملة فيزيائية يتبادل مع الدفع الزاوي المداري مربع ومركبته z.وبالتالي تملك دوال ذاتية مشتركة وبالتالي في هذه الحالة تحتوي الدوال الموجية على المتوافقات الكروية.
ونكتب بعض الحدود الأولى للمتوافقات الكروية تتمثل كالتالي

$l = 3$ $l = 2$, $l = 1$,$l = 0$ال :

$$Y_0^0(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_1^{\pm1}(\theta,\phi) = \pm\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^0(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm1}(\theta,\phi) = \pm\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^{\pm2}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm i2\phi} \qquad (95.2)$$

$$Y_3^0(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$Y_3^{\pm1}(\theta,\phi) = \pm\sqrt{\frac{21}{64}}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)e^{\pm i\phi}$$

$$Y_3^{\pm2}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm i2\phi}$$

$$Y_3^{\pm3}(\theta,\phi) = \pm\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta e^{\pm i3\phi}$$

3.4.2 حل المعادلةالقطرية

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)) - \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[V_{eff} - E\right]R(r) = 0 \qquad (96.2)$$

تمثل هذه المعادلة التفاضلية من الدرجة الثانية معادلة شرودينغر القطرية المستقلة عن الزمن للدالة الموجية القطرية وهي تعتمد على عدد الكمي lوكذالك دالة لنصف قطر r (بعد النواة عن الإلكترون) . حيث يمثل الكمون الفعال كالتالي :

$$V_{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \qquad (97.2)$$

حيث يمثل الحد$-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ كمون كولوم لذرة الهيدروجين $(Z=1)$ وكذالك الحد$l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2$ طاقة كمون الطرد المركزي.وبما أن البروتون أثقل بكثير من الإلكترون وكذالك فإن مركز ثقل الجملة إلكترون بروتون ينطبق (تقريبا) على البروتون إذن يمكننا بتقريب جيد إستخدام كتلة الإلكترون عوض الكتلة المختزلة أي $\mu \simeq m_e$، كما يمكننا إعتبار أن المسافة بين الإلكترون ومركز الكتل تساوي تقريبا المسافة بين الإلكترون والبروتون .
لتبسيط المعادلة (96.2) نقوم بمايلي :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)) - \frac{2m_e}{\hbar^2}\left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - E\right]R(r) = 0 \qquad (98.2)$$

نقسم الطرفين على $4E$ ونعرف $\rho = kr$ حيث $k = \sqrt{-8m_e E}/\hbar$
أي
حيث $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg كتلة الإلكترون
باتعويض كما يلي :

$$\frac{\partial}{\partial \rho} = \frac{1}{k}\frac{\partial}{\partial r} \qquad (99.2)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} = \frac{1}{k^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2} \qquad (100.2)$$

$$R(r) = R(\rho) \qquad (101.2)$$

أي نأخذ الحد الأول كما يلي من المعادلة (98.2) :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right) = \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r} \qquad (102.2)$$

$$= k^2\left(\frac{\partial^2 R}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\partial R}{\partial \rho}\right) \qquad (103.2)$$

ونأخذ الحد الثاني من المعادلة (98.2) كما يلي :

$$-\frac{2m_e}{\hbar^2}\left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}-E\right]=-\frac{2m_e}{\hbar^2}\left[-\frac{ke^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\rho}+\frac{k^2\hbar^2 l(l+1)}{2m_e\rho^2}-E\right] \quad (104.2)$$

$$=\frac{2m_e kl^2}{\hbar^2(4\pi\epsilon_0)}\frac{1}{\rho}-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{\rho^2}+\frac{2m_e E}{\hbar^2} \quad (105.2)$$

بجمع المعادلة(103.2)و(105.2)طرفا لطرف والقسمة على k^2 نجد :

$$\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}R(\rho)+\frac{2}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}R(\rho)+\left[\frac{2m_e e^2}{\hbar^2(4\pi\epsilon_0)k}\frac{1}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{1}{4}\right]R(\rho)=0 \quad (106.2)$$

حيث

$$\lambda=\frac{2m_l e^2}{\hbar^2(4\pi\epsilon_0)k}=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}\sqrt{\frac{m_e}{-2E}} \quad (107.2)$$

4.4.2 السلوك التقريبي

لتبسيط المعادلة (106.2) ندرس السلوك المقارب من أجل$\rho\to\infty$ و$\rho\to 0$

- **لما** $\rho\to\infty$:

تصبح المعادلة كالتالي

$$\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}R(\rho)=\frac{1}{4}R(\rho) \quad (108.2)$$

ومنه

$$R(\rho)=Ae^{-\rho/2}+Be^{\rho/2} \quad (109.2)$$

نختار

$$R(\rho)=Ae^{-\rho/2} \quad (110.2)$$

الذي يوافق

$$B=0$$

حتى تكون الدالة القطرية $R(\rho)$ قابلة للنظم

• لما $\rho \to 0$

تصبح المعادلة كالتالي :

$$\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}R(\rho) + \frac{2}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}R(\rho) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}R(\rho) = 0 \qquad (111.2)$$

نبحث على حلول المعادلة (111.2)على شكل قوى $R(\rho)$ أي $R(\rho) = \rho^j$ ومنه كالتالي:

$$j(j-1)\rho^{j-2} + \frac{2}{\rho}j\rho^{j-1} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\rho^j = 0 \qquad (112.2)$$

بحل المعادلة (112.2) كالتالي:

$$j(j-1) + 2j - l(l+1) = 0 \qquad (113.2)$$

ومنه

$$j(j+1) - l(l+1) = 0 \qquad (114.2)$$

واضح أن $j = l$ حل للمعادلة الأخيرة وكذلك $j = -(l+1)$ بما أن الدفع الزاوي المداري $l \geq 0$ فإنه لما $\rho \to 0$ الحد $\rho^{-(l+1)}$ يتباعد، وهو غير مقبول أي أن :
لما

$$\rho \to 0$$

فيكون الحل كالتالي :

$$R(\rho) \longrightarrow \rho^l$$

على ضوء المناقشة المذكورة أعلاه ، فيمكن كتابة الحل كالآتي :

$$R(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} w(\rho) \qquad (115.2)$$

نعوض هذا الحل في المعادلة (111.2) كالتالي :

$$\rho\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}w(\rho) + [2(l+1) - \rho]\frac{\partial}{\partial\rho}w(\rho) + (\lambda - l - 1)w(\rho) = 0 \qquad (116.2)$$

لو نقوم بتعويض مايلي :

$$j = \lambda - l - 1 \qquad (117.2)$$

وأيضا :

$$k = 2l + 1 \tag{118.2}$$

تصبح المعادلة(116.2) كالتالي :

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} w(\rho) + [k + 1 - \rho] \frac{\partial}{\partial \rho} w(\rho) + j w(\rho) = 0 \tag{119.2}$$

حلول المعادلة (119.2) معطاة بواسطة كثير حدود لا قيز المرتبطة $(associated\ Laguerre\ polynomials)$

$$w(\rho) = L_j^k(\rho) \tag{120.2}$$

والتي يمكن إيجادها من علاقة رودريغز التالية :

$$L_j^k(\rho) = \frac{e^{\rho} e^{-k}}{j!} \frac{d^j}{d\rho^j} (e^{-\rho} \rho^{j+k}) \tag{121.2}$$

وهي تحقق أيضا العلاقة التراجعية التالية:

$$(j+1) L_{j+1}^k(\rho) = (2j + k + 1 - \rho) L_j^k(\rho) - (j + k) L_{j-1}^k(\rho) \tag{122.2}$$

5.4.2 الطاقات

إذا كان $0 \not\leq j$ فإن $w(\rho)$ يتباعد مثل e^{ρ}

ولما $\rho \to \infty$ أي$R(\rho)$ يتباعد مثل $e^{\frac{\rho}{2}}$ وهو غير مسموح لأن $R(\rho)$ منظمة

و بما أنj يجب أن يكون صحيح فإن المعادلة (118.2)و(117.2) تخبرنا أن λ ينبغي أن يكون صحيح أيضا وعليه يمكن وضع $n = \lambda$ (nيسمى بالعدد الكمي الرئيسي)

بمأن $0 \leq j$ فإنه حسب المعادلة (118.2)، (117.2) فإن $n \geq (l+1)$

وبما أن$l \geq 0$ فإن n يأخذ القيم التالية: ....1.2.3.

إذن عند وضع $\lambda = n$ تعطى الطاقة كالتالي :

$$E_n = -\frac{m_e}{2} \left(\frac{e^2}{\hbar 4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{Ry}{n^2} \tag{123.2}$$

إذن :

$$= \frac{E_1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{eV} \ , n = 1, 2, 3, \ldots \tag{124.2}$$

إذا علم العددان الكميان nو l فإن سلسلة القوى تنتهي عند $n-l$ ، إذن يدعى العدد الكمي n بالعدد الكمي الرئيسي ، وهو عدد طبيعي موجب تماما :

$$n = \{1,2,3,\ldots\} \qquad (125.2)$$

وهو يحدد المستوي الطاقوي الأساسي ويوافق أدنى طاقة

$$E_1 = -1Ry = -13.6\text{eV}, 1Ry = 13.6\text{eV} \qquad (126.2)$$

ويوافق $n = 1$
كما أن قيم l (الذي يسمى العدد الكمي المداري) الممكنة المحصورة في المجال من 0 إلى $n-l$ وهو عدد طبيعي ولدينا :

$$l = 0,1,2,\ldots,n-1 \qquad (127.2)$$

إذن هناك n قيمة ممكنة لl حيث العدد الكمي l يحدد الدفع الزاوي المداري مربع :

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\phi) \qquad (128.2)$$

من أجل كل قيمة لl هناك $2l+1$ قيمة ممكنة لm_l , والذي يسمى بالعدد الكمي المغناطيسي , حيث قيمة مسقط الدفع الزاوي المداري على المحور oz هي

$$L_z = m_l \hbar \qquad (129.2)$$

إذن عدد الحالات الذاتية المختلفة ل$\hat{H}$ والتي تمتلك نفس الطاقة E_n (أي المتوالدة) هو n^2 أي

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \qquad (130.2)$$

فهناك n^2 دالة موجية تمتلك نفس الطاقة الذاتية .
لكن المؤثرين $\hat{S}^2$ و$\hat{S}_z$ لسبين الإلكترون أيضا متبادلين مع $\hat{H}$,$\hat{L}^2$ L_z , وبالتالي هي تمتلك حالات ذاتية مشتركة قيمة S الوحيدة الممكنة هي $1/2$ وهناك قيمتان ل$m_s = \pm 1/2$ ، وبالتالي يصبح التوالد الكلي في ذرة الهيدروجين هو $2n^2$ إذن أشعة الحالة $|n,l,m_l,s,m_s\rangle$ في فضاء الحالات هي لها قيم ذاتية مشتركة بين المؤثرات $\hat{H},\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$ $\hat{S}^2$ و$\hat{S}_z$ وهي تشكل مجموعة تامة $(ECOC)$ *Ensemble Complet d'observables qui Commutent* وتشكل الكاتات $|n,l,m_l,s,m_s\rangle$ ، إذن بالعودة إلى الدالة $R(\rho)$ ، فإننا نكتب الحل النهائي لدالة الموجة القطرية حيث عند وصف دوال

الموجة لذرة الهيدروجين ، فمن الأنسب إستعمال المعامل a_0 (أو ما يسمى بنصف قطر بور)

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.53A \tag{131.2}$$

نعيد كتابة الطاقات بدلالة a_0 كالتالي : $E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}\frac{1}{n^2}$ حيث $n = 1.2.3.....$ وعليه يصبح المتغير ρ كالتالي:

$$\rho = \frac{2r}{na_0} \tag{132.2}$$

وعليه نكتب دوال الموجة كما يلي :

$$R_{nl}(r) = \frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{a_0^3(n-l)!}}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l e^{-r/na_0} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \tag{133.2}$$

والتي تحقق علاقة التعامد كالتالي:

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l}(r) = \delta_{nn'} \tag{134.2}$$

وبالتالي تعطى كثافة الاحتمال القطرية كالتالي :

$$p_{nl}(r) = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \tag{135.2}$$

بعض الدوال الموجة القطرية من أجل $n = 1$و$n = 3$

$$R_{10}(r) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}}e^{-r/a_0} \tag{136.2}$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2a_0^3}}\left(-\frac{r}{a_0}+2\right)e^{-r/2a_0} \tag{137.2}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{6a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0} \tag{138.2}$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{9}\sqrt{\frac{1}{3a_0^3}}\left[\frac{2}{9}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 - 2\frac{r}{a_0}+3\right]e^{-r/3a_0} \tag{139.2}$$

$$R_{31}(r) = \frac{4}{27}\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}}\left[-\frac{2}{3}(\frac{r}{a_0})+4\right]\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/3a_0} \tag{140.2}$$

$$R_{32}(r) = \frac{8}{81}\sqrt{\frac{1}{120a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \tag{141.2}$$

المراجع

[1] Philips .A.C, Introduction To Quantm Mechanics, Wiley and Sons.Usa,(2000).

[2] Jean-Louis. B et al, mecanique quantique, cour de l'ecole polytechnique,fevrier(2002).

[3] Al-Jaber, S. International Journal of Theoretical Physics Volume 37, 37: 1289, (1998).

[4] Singh. R, Introduction to modern Physics, Head of the Physics departement U.N.P.G.College, Padrauna Kushinagar,Volum I,(2009).

[5] Tannoudji, C C, et al Mecanique Quantique 1 et 2., Forth edition (2008).

الفصل 3

الذرات المتعددة الإلكترونات

1.3 المقدمة

تتصف مسألة الذرات المتعددة الإلكترونات بالتعقيد نظرا لوجود تفاعلات بينية وكهروستاتيكية مابين الإلكترونات بالإضافة أن هذه الإلكترونات هي جسيمات متماثلة لا يمكن التمييز بينها،فمن أجل إيجاد الخصائص الفيزيائية للذرات نعتمد على حل معادلة شرودينغر المتعددة الإلكترونات إلا أن حل هذه المسائل يكون معقد ومستعصي الحل ، لذا نعرض طرق نظرية أخرى بهدف لحل هذه المسائل المعقدة . [2,1]

1.1.3 الذرات المتعددةالإلكترونات

الذرات المتعددة الإلكترونات هي مثال عن نظام كمي للجسيمات المتطابقة والمتفاعلة (في وجود تفاعل) حيث دراسة الذرات مهم للغاية خلال معنى تطور ميكانيك الكم ، بسبب أن أطياف الأصدار والأمتصاص يمكن فهمها فقط من خلال النظرية الكمية لحد الآن قياس الأطياف بدقة عالية يتطلب فاتورة باهضة يدفعها الفيزيائيون النظريون [3].

2.1.3 أساسيات

تخضع الإلكترونات للذرات (الجزيئات، المادة الصلبة) لدراسة كمية بأنها جسيمات غير متمايزة ،فنعتبر جملة ذات Nإلكترون متطابقين ، حيث أن الهاملتون لN إلكترون يكتب على الشكل التالي :

$$\hat{H} = H(\vec{r}_1 m_{s_1}, \vec{r}_2 m_{s_2}, ..., \vec{r}_N m_{s_N}) \qquad (1.3)$$

مع أن

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}(\frac{\vec{p_i^2}}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}) + \sum_{i>j}\frac{e^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} \quad (2.3)$$

ودالة الموجةلN إلكترون تكتب كالتالي :

$$\psi = \psi(1,2,3,4,...,i,j...,N) \quad (3.3)$$

حيث 1 أحداثية الجسيم الأول و2أحداثية الجسيم الثاني وهكذا دواليك
حيث أن هذه الأحداثية معطاة ب

$$1 \equiv (\vec{r_i}, m_{s_i}) \quad (4.3)$$

حيث m_s سبين الجسيم i و$\vec{r_i}$ موضع الجسيم i
ندخل مؤثر التبديل $\hat{P}_{ij}$الذي يؤثر على الدالة الموجية التي تصف الإلكترونات غير متمايزة كالتالي :

$$\hat{P}_{ij}\psi(.....,i,...,j,...) = \psi(.....,j,....,i,....) \quad (5.3)$$
$$= \pm\psi(\ldots,i,\ldots,j,\ldots) \quad (6.3)$$

ندخل مؤثر التبديل $\hat{P}_{ji}$الذي يؤثر على الدالة الموجية كالتالي :

$$\hat{P}_{ji}\psi(.....,i,...,j,...) = \psi(.....,j,....,i,....) \quad (7.3)$$

أي أن

$$\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ji} \quad (8.3)$$

ندخل مؤثر التبديل $\hat{P}_{ij}^2$الذي يؤثر على الدالة الموجية كالتالي :

$$\hat{P}_{ij}^2\psi(.....,i,...,j,...) = \psi(.....,i,....,j,....) \quad (9.3)$$

أي أن

$$\hat{P}_{ij}^2 = 1 \quad (10.3)$$

والقيم الخاصة ل$\hat{P}_{ij}$ هي ± 1،حيث إذا كانت القيمة الخاصة أي $p = 1$ فإن دالة الموجة تصف بوزونات وإذا كانت $p = -1$ فإنها تصف فرميونات.
إذا كانت $\psi(.....,i,...,j,...)$دالة موجة خاصة ل $\hat{H}$ بالقيمة الخاصة E فإن:

$$\psi' = \hat{P}\psi \quad (11.3)$$

أي ψ' دالة خاصة ل$\hat{H}$
في حالة الجسيمات المتطابقة فإن هذا المؤثر يتبادل مع الهاملتوني كالتالي :

$$[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0 \qquad \forall ij \tag{12.3}$$

وبالتالي فإن $\hat{H}$و$\hat{P}_{ij}$ يمتلكان دوال ذاتية مشتركة .
حيث تمثل معادلة شرودينغر الغير المتعلقة بالزمن كالتالي :

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{13.3}$$

أي :

$$[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0 \qquad \Longrightarrow \hat{P}_{ij}\hat{H}\psi = \hat{H}\hat{P}_{ij}\psi \tag{14.3}$$

حيث أن :

$$\hat{P}_{ij}\psi = \psi' \tag{15.3}$$

$$\hat{P}_{ij}E\psi = E\hat{P}_{ij}\psi \tag{16.3}$$

إذن

$$\Rightarrow \hat{H}\psi' = E\psi' \tag{17.3}$$

لأن القيمة المتوسطة لأي مشاهد $\langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle$ لابد أن تكون لا متغايرة تحت تبديل الجسيمات .
مثال نأخذ دالة موجة لجسيمين ,تمثل كالتالي :

$$\psi(1,2) = \varphi(1,2) \pm \varphi(2,1) \tag{18.3}$$

بحيث ندخل مؤثر التبادل $\hat{P}_{12}$ على الدالة $\psi(1,2)$ أي أن

$$\hat{P}_{12}\psi(1,2) = \varphi(2,1) \pm \varphi(2,1) \tag{19.3}$$

أي :

$$= \pm\varphi(1,2) + \varphi(2,1) \tag{20.3}$$

$$= \pm\left[\varphi(1,2) \pm \varphi(2,1)\right] \tag{21.3}$$

ومنه:

$$= \pm\psi \tag{22.3}$$

في حالة دالة موجة لا متناظرة (فرميونات) فإن مبدأ الأقصاء لباولي محقق آليا ,حيث لا يمكن أن يتواجد إلكترونين في نفس الموضع و نفس مسقط اللف $m_s = \pm 1/2$فإن :

$$\psi(\ldots, \vec{r}_i m_s i, \ldots, \vec{r}_j m_{sj}, \ldots) \tag{23.3}$$

ندخل المؤثر $\hat{P}_{ij}$

$$\hat{P}_{ij}\psi = \psi(\ldots, \vec{r}_j m_{sj}, \ldots, \vec{r}_i m_{si}) \tag{24.3}$$

أي

$$= -\psi(\ldots, \vec{r} m_s, \ldots, \ldots,) \tag{25.3}$$

أي $\psi(\ldots, \vec{r} m_s, \ldots, \ldots,)$ دالة الموجة غير قابلة للنظم .

3.1.3 حالة جسيمات غير متفاعلة

يمثل الهاملتون كالتالي :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} H(i) \tag{26.3}$$

حيث يمثل الهاملتون H كالتالي :

$$\hat{H}(i) = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \tag{27.3}$$

حيث تمثل معادلة شرودينغر لجسيم واحد i في الحالة α_i

$$\hat{H}(i)\varphi_{\alpha_i}(i) = E_{\alpha_i}\varphi_{\alpha_i}(i) \tag{28.3}$$

وتمثل الطاقة كالتالي :

$$E = \sum_{i=1}^{N}(E_{\alpha_i}) \tag{29.3}$$

4.1.3 في حالة جسيمين غير متفاعلين :

حيث تمثل دالة الموجة كالتالي :

$$\psi(1,2) = \varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2) \tag{30.3}$$

حيث تمثل معادلة شرودينغر كالتالي :

$$\left[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)\right]\psi(1,2) = E\psi(1,2) \tag{31.3}$$

بتعويض المعادلة (30.3)

$$\left[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)\right]\varphi_{\alpha 1}(1)\varphi_{\alpha 2}(2) = E\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2) \tag{32.3}$$

$$\hat{H}(1)\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2) + \varphi_{\alpha_1}(1)\hat{H}(2)\varphi_{\alpha_2}(2) = E\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2) \tag{33.3}$$

ومنه نجد عبارة الطاقة الكلية كالتالي :

$$E = E_{\alpha_1}(1) + E_{\alpha_2}(2) \tag{34.3}$$

في حالة N جسيم

جداء الحالات الخاصة هو أيضا حل لمعادلة شرودينغركالتالي :

$$|\psi\rangle = |\psi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle|\psi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \ldots |\psi_{\alpha_i}^{(j)}\rangle \ldots |\psi_{\alpha N}^{(N)}\rangle \tag{35.3}$$

تمثل α_i الحالة وj تمثل الجسيم.

في حالة الجسيمات المتطابقة ينبغي أن تكون دالة الموجة الكلية لامتناظرة لذالك نعرف مؤثر اللاتناظر كالتالي :

$$\hat{A}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_p (\pm 1)^p \hat{P} \tag{36.3}$$

حيث تمثل Σ_p :الجمع على كل التبديلات الممكنة.
ويمثل كذالك $(\pm 1)^p$:عدد التبديلات الممكنة.
$\hat{P}$: يمثل مؤثر التبديل .
ندخل مؤثر التبديل في حالة جسيمين:

$$\hat{A}^{\pm}|\varphi_1^1\rangle|\varphi_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\varphi_1^1\rangle|\varphi_2^2\rangle \pm |\varphi_2^1\rangle|\varphi_1^2\rangle \tag{37.3}$$

5.1.3 في حالة ثلاث جسيمات

$$[1 \quad 2 \quad 3]\,(\pm 1)^0 \tag{38.3}$$

$$\left.\begin{matrix} 2 & 1 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \\ 3 & 2 & 1 \end{matrix}\right\}(\pm 1)^1 \tag{39.3}$$

حيث تمثل عدد التبديلات واحدة$p = 1$

$$\left.\begin{matrix} 3 & 1 & 2 \\ 2 & 3 & 1 \end{matrix}\right\}(\pm 1)^2 \tag{40.3}$$

حيث تمثل عدد التبديلا ت إثنين أي $p = 2$

6.1.3 حالة الفرميونات

$$\hat{A}^{-}|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle|\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle\ldots|\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle & \cdots & \varphi_{\alpha_1}^{(N)}\rangle \\ |\varphi_{\alpha_2}^{(1)}\rangle & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ |\varphi_{\alpha_N}^{(1)}\rangle & \cdots & & |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \end{vmatrix} \tag{41.3}$$

عندما تكون حالتين متساويتين ، أي نفس الحالة الكمية أي سطرين متساويين أي ينعدم المحدد وهو ما يتوافق مع مبدأ الأقصاء لباولي.
وهذا يعني أنه لا يمكن لفرميونين متطابقين أن يشغلا نفس الحالة الكمية لأنه لو كان ممكنا فلا تصبح دالتهما الموجية ضد متناضرة بل معدومة .من جهة أخرى ، تبديل الجسيمات يعني تبديل عمودين أي تغيير الإشارة.

2.3 ذرة الهليوم

هي أبسط مثال عن ذرة عديدة الإلكترونات لإحتوائها على إلكترونين فقط، سنناقش في هذا الجزء ذرة الهليوم بشيء من التفصيل وتنطبق هذه الدراسة على الذرات الشبيهة للهليوم $Z = 2$ (مثل ذرة الهيدروجين التي تحتوي على إلكترون مربوط بالبروتون لنرى أمكانية عند

إضافة إلكترون مع العلم أن الجملة تكون في وضع إستقرار وهو ماترفضه الفيزياء التقليدية غير أنه في الطبيعة موجود) أمثلة على أشباه الهليوم :

$\cdots\ Be^{+2}\ Li^{+}\ He\ H^{-}$

نكتب مؤثر الهاملتون دون إعتبار أرتباط (لف -مدار) كالتالي:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \underbrace{\frac{e^2}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|}}_{V(1,2)} \tag{42.3}$$

حيث يمثل الحد الاول الطاقة الحركية والحد الثاني يمثل طاقة تفاعل الإلكترون مع النواة والحد الأخير يمثل طاقة التفاعل بين الإلكترونين $V(1,2)$

لإيجاد الطاقة يجب حل معادلة شرودينغر إلا أن الهاملتون به حد مستعصي يتمثل في طاقة تفاعل الإلكترونات،إذن فنلجأ إلى إستعمال تقريبات مختلفة

1.2.3 التقريب الأول

يتمثل في إهمال حد التفاعل بين الإلكترونين $V(1,2)=0$ ، فيصبح لدينا هاملتون ذرة الهيدروجين ، لإلكترونين مستقلين حيث نكتب معادلة شرودينغر كالتالي :

$$\left[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)\right] |\psi\rangle = (E_{n1} + E_{n2})|\psi\rangle \tag{43.3}$$

حيث يمثل تابع الموجة لكلا الإلكترونين حسب ترميز ديراك كالتالي:

$$|\psi\rangle = |n_1, l_1, m_1\rangle^1 |n_2, l_2, m_2\rangle^2 \tag{44.3}$$

والطاقة الكلية لكلا الإلكترونين كالتالي:

حيث أن قيم n_iوl_iوm_i تأخذ القيم التالية:

$$n_i = 1, 2, 3, \ldots \tag{45.3}$$

$$l_i = 0, 1, 2, 3, \ldots, n_i - 1 \tag{46.3}$$

$$m_i = -l_i, \ldots, l_i \tag{47.3}$$

حيث تمثل قيمة طاقة كل إلكترون كالتالي :

$$E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} \tag{48.3}$$

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 n^2} \tag{49.3}$$

$$= -\frac{mc^2}{2}\alpha^2\frac{Z^2}{n^2} \tag{50.3}$$

$$= -\frac{Z^2}{n^2}Ry \tag{51.3}$$

حيث α ثابت البنية الدقيقة ويساوي $\alpha = 1/137$
و

$$1Ry = 13.6\text{eV} \tag{52.3}$$

إذن من أجل $Z = 2$ لدينا الطاقة الكلية لكلا الإلكترونين كالتالي :

$$E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} \tag{53.3}$$

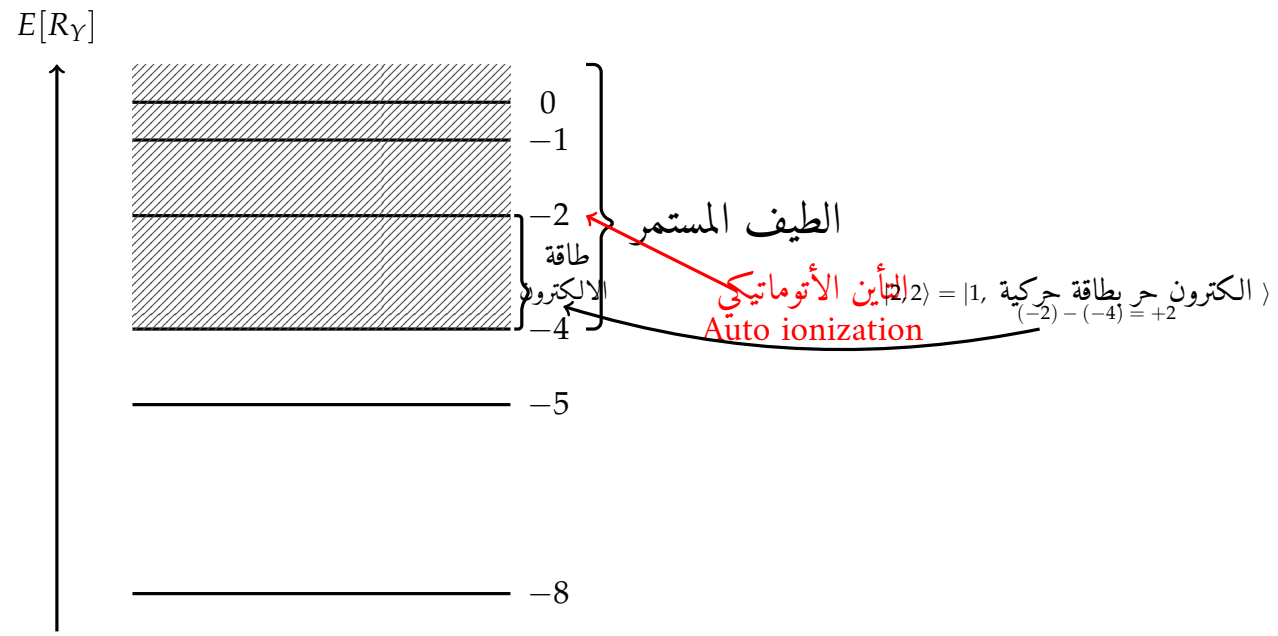
إذا كان كلا الإلكترونين في الحالة الأساسية $n_1 = n_2 = 1$
في حالة إهمال التفاعل بين الإلكترونين تقدر قيمة الطاقة بين الإلكترونين-78.975eV وفي حالة وجود التفاعل بين الإلكترونين في الحالة الأساسية هي تقدر قيمة الطاقة -108.8eV مما نستخلص أن التفاعل بين الإلكترونين يزيد من الطاقة مما يعني أن الإلكترونين موجودين في حقل النواة ، ومنه هذا التقريب يؤدي إلى خطأ نسبي كبير يقدر بالمئة0.26 نتطرق الآن لبعض الحالات الممكنة للإلكترونين ،ومنها لما يكون الإلكترون الثاني في الحالة المثارة . إذن طاقة التأين تمثل :
طاقة التأين =(طاقة الأيون في الحالة الأساسية He^+ إضافة إلى الإلكترون بطاقة حركية معدومة)-(طاقة الهليوم بحالة أساسية)
فالقيمة العددية لطاقة التأين تتمثل في :

$$E_{ion} = (-4Ry) - (-8Ry) = 4Ry \tag{54.3}$$

E	n_2	n_1
8-	1	1
5-	2	1
40/9-	3	1
⋮	⋮	⋮
4-	∞	1
2-	2	2
1-	∞	2
0	∞	∞

جدول 1.3: جدول يوضح قيم طاقة ذرة الهليوم لمستويات مختلفة

جدول يوضح قيم طاقة ذرة الهليوم لمستويات مختلفة حالة لما الإلكترونين في الحالة الأساسية تكون قيمة الطاقة ب$-8Ry$ وحالة أخرى، لما الإلكترون الثاني في الحالة المثارة أولى فتقدر الطاقة ب $-5Ry$ ، وكذالك عندما يكون الإلكترون الثاني في مستوي مثار 3 إذن ستصبح $-40/9$ ولما ينتزع الإ لكترون من الذرة أي نؤينه فيقدر ب $-4Ry$ ، وكذالك نرى حالة أخرى آلا وهي لما الإلكترونين في مستوي مثار أول فتقدر قيمة الطاقة ب $-2Ry$;وكذالك لما الإلكترونين أنتزعتا من الذرة فتنعدم الطاقة.



شكل 1.3: سلم الطاقات

يمثل المخطط (1.3) التالي سلم الطاقات نبدأ أولا بطاقة الحالة الأساسية فتقدر قيمة الطاقة ب $-8Ry$ وكذالك لما إلكترون في حالة أساسية والإلكترون الثاني في حالة مثارة رقم 1 فتقدر ب $-5Ry$ ثم ننتقل إلى حالات أخرى أينما يكون الإلكترون الثاني منتزع من الذرة في الطيف المستمر فتقدر ب $-4Ry$ في هذه الحالة لما إلكترون في حالة مثارة فتقدر ب $-2Ry$ فنتكلم هنا على حالة التأين الأوتوماتيكي على الرغم من أن الإلكترونين في حالة مثارة أولى أي أن الإلكترون حر في حالة أساسية يقدر بطاقة حركة $-2Ry$ والإلكترون الآخر نزعناه ويملك طاقة حركة تقدر ب $-4Ry$ ، ثم ننتقل إلى الطاقات الأخرى $-1Ry$ وكذالك الطاقة المعدومة للإلكترونين لما يكونا منتزعين من الذرة.

عند تشتت إلكترون حر بأيون He^+ فإن التجاوب يحدث بالضبط عند الطاقة الكلية الموافقة لحالة التأين الأتوماتيكي .

لتحديد حالة الكمية لجسيم لا بد من تحديد الموضع والسبين في آن واحد، إذن التابع الموجي الكلي للإلكترونات هو تابع موجي ضد تناظري لأنه يصف الإلكترونات غير متمايزة

2.2.3 التناظر ولا التناظر

على الرغم أن اللف غير ظاهر في مؤثر الهاملتون إلا أنه يلعب دورا من خلال تناظر أو لا تناظر دالة الموجة .
حيث أن لفي الإلكترونين $s_1 = s_2 = 1/2$ ومنه قيم m_s الممكنة هي :

$$m_s = \Big\{ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \Big\} \tag{55.3}$$

أي:

$$m_s = \Big\{ -s, -s+1, \ldots, s-1, s \Big\} \tag{56.3}$$

ومنه ,إذن يمثلان شعاعان ذاتيان مشتركان للف $\hat{s}_z$ و $\hat{s}^2$ هما :

$$S_i^2 |s_i m_{s_i}\rangle = \hbar^2 s_i(s_i+1)|s_i m_{s_i}\rangle \tag{57.3}$$

$$\hat{S}_{z_i}|s_i m_{s_i}\rangle = \hbar m_{s_i}|s_i m_{s_i}\rangle \tag{58.3}$$

ونرمز لهما إصطلاحا بالرمزين التاليين :

$$|s, m_s\rangle = \Big\{ |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \Big\} \tag{59.3}$$

أي:

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \equiv |+\rangle \tag{60.3}$$

$$|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv |-\rangle \tag{61.3}$$

ومنه نجد اللف الكلي كالتالي:

$$|s_1 - s_2| < S < |s_1 + s_2| \qquad 0 < S < 1 \qquad S = 0, 1 \tag{62.3}$$

من أجل إلكترون i بحيث $i = 1, 2$
أي أن $\hat{S}^2$ و$\hat{S}_z$ يمتلكان دوال ذاتية مشتركة كالتالي :

$$\hat{S}^2|S, M_s\rangle = \hbar^2 S(S+1)|S, M_s\rangle \tag{63.3}$$

$$\hat{S}_z|SM_S\rangle = \hbar M_s|SM_s\rangle \tag{64.3}$$

الحالة المنفردة الموافقة لـ $s = 0$

إذا كان

$$S = 0 \tag{65.3}$$

فإن :

$$M_s = \{0\} \tag{66.3}$$

$$|S, M_S\rangle = |0,0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle) \tag{67.3}$$

"الحالة المنفردة " لا متناضرة تحت تبديل الجسيمات.

الحالات الثلاثية الموافقة لـ $S = 1$**:**

وإذا كان

$$S = 1 \tag{68.3}$$

فإن :

$$|S, M_s\rangle = \begin{cases} |S=1, M_s=-1\rangle &= |-\rangle|-\rangle \\ |S=1, M_s=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|-\rangle + |+\rangle|-\rangle) \\ |S=1, M_s=+1\rangle &= |+\rangle|+\rangle \end{cases} \tag{69.3}$$

وهي متناضرة تحت تبديل الجسيمات

3.2.3 التابع الموجي السبيني الكلي

للحالة المنفردة :

ومنه نميز الحالة المنفردة الموافقة ل $S = 0$ واضح أن الحالة المنفردة لا متناظرة لأن :

$$\hat{P}_{12}|0,0\rangle = -|0,0\rangle \tag{70.3}$$

وعليه الجزء المتبقي للحالة لابد أن يكون متناظرا لأن :

$$|\Psi\rangle = \underbrace{|\Psi_{spatial}\rangle}_{\text{الموضع}}\underbrace{|\Psi_{spin}\rangle}_{\text{اللف}} \quad (71.3)$$

$$= \underbrace{|\Psi_{spatial}\rangle}_{\text{متناظرة}}\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle)}_{\text{لا متناظرة}} \text{ الحالة المنفردة} \quad (72.3)$$

$$|\Psi\rangle = |\Psi_{spatial}\rangle\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle) \quad (73.3)$$

و

$$|\Psi_{spin}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle) \quad (74.3)$$

حيث دالة لف الجملة هي دالة لا متناظرة , وهي دالة ذات لف أجمالي يساوي 0 هذا يعني أن كلا الإلكترونين يمتلكان لفين مختلفين ولا يمكننا القول أن الأول $|+\rangle$ والثاني $|-\rangle$.بل كلاهما في مزج خطي من هاتين الحالتين ,فنقول أن الذرة موجودة في الحالةالمنفردة أي جزء اللف لا متناظر

الحالة الأساسية :

$$= |n_1, l_1, m_1\rangle^1|n_2, l_2, m_2\rangle^2|0,0\rangle \quad (75.3)$$

$$|\psi\rangle_0 = |1,0,0\rangle|1,0,0\rangle|0,0\rangle = |O_p\rangle \quad (76.3)$$

$"P"$تعني الحرف الأول من كلمة

$"Parahelim"$

عندما يكون الإلكترون الأول في الحالة الأساسية فإن حتما يكون الإلكترون الثاني في الحالة المثارة حسب مبدأ باولي والتابع الموجي الكلي لا متناظر نسمي هذه الحالة أورثو هليوم

$$|O_o\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1,0,0\rangle|2lm\rangle - |2lm\rangle|100\rangle|1,M_s\rangle \quad (77.3)$$

نكتب حالة الكلية لا متناظر على الشكل :

$$|O_o\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1,0,0\rangle|2lm\rangle|+-\rangle - |2lm\rangle|1,0,0\rangle|-+\rangle \quad (78.3)$$

حيث لا يمكن فصل اللف عن الباقي أي ليست حالة خاصة ل$\hat{S}_z$ و $\hat{S}^2$ $V(1.2)$ ليس قطري هذا الأساس وبالتالي غير ملائم للحساب بنظرية الإظطرابات.

4.2.3 التقريب الثاني

نظرية الإضطراب غير المتعلق بالزمن

نعتبرالطاقة الكامنة بين الإلكترونين كأضطراب .إن هاملتونيين أي الحدود المتبقية تعتبر كذرة شبيهة بالهيدروجين مع $(Z=2)$ ونكتب:

$$\Delta E = \langle O_p|\hat{V}(1,2)|O_p\rangle \tag{79.3}$$

بحيث أن الإلكترونين في الحالة الأساسية كالتالي:

$$= \langle 100|\langle 100|\hat{V}(1,2)|100\rangle|100\rangle \tag{80.3}$$

بتعويض قيمة الكمون والأشعة الخاصة للإلكترونين

$$= e^2 \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2|\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \tag{81.3}$$

حيث يمثل تابع الموجة في الحالة الأساسية كالتالي:

$$\psi_{100}(\vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \tag{82.3}$$

حيث a_0 يمثل نصف قطر بور
ومنه بتعويض التابع الموجي (82.3) في المعادلة (81.3) نجد :

$$\Delta E = e^2\left(\frac{(Z/a_0)^3}{\pi}\right)^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0} \int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \tag{83.3}$$

لإجراء التكاملات الزاوية نستعمل مايلي :

$$\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty}\{\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}Y_{lm}^*(\Omega_1)Y_{lm}(\Omega_2)\} \tag{84.3}$$

حيث

$$r_< = min(r_1,r_2) \qquad ,r_> = max(r_1,r_2) \tag{85.3}$$

بعد تعويض قيمة هذا التكامل نجد أن :

$$\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \sqrt{4\pi}Y_{00}(\Omega_1)\sqrt{4\pi}Y_{00}^*(\Omega_2)\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \tag{86.3}$$

$$= \frac{(4\pi)^2}{max(r_1, r_2)} \tag{87.3}$$

لأن المتوافقات الكروية تحقق علاقات التعامد والتجانس كالتالي:

$$\int d\Omega Y^*_{l'm'}(\Omega) Y_{lm}(\Omega) = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{88.3}$$

وبالتالي نعوض المعادلة(87.3)في المعادلة(83.3) نجد:

(89.3)

$$\Delta E = e^2 \left(\frac{(Z/a_0)^3}{\pi}\right)^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \{ \frac{(4\pi)^2}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0} + \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{(4\pi)^2}{r_2} r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0} \}$$

وعليه

$$= \frac{5}{4} ZRy \tag{90.3}$$

من أجل $Z = 2$نجد التصحيح الطاقوي كالتالي :

$$\Delta E = E_0 + \Delta E = -8Ry + 2.5Ry = -5.5Ry = -74.8\text{eV} \tag{91.3}$$

5.2.3 تفاعل التبادل

من أجل الحالات المثارة لإلكترون واحد (الإلكترون الثاني في الحالة الأساسية)حيث $|nlm\rangle \neq |100\rangle$. وبإستعمال نظرية الأضطربات غير المتعلقة بالزمن نكتب التصحيح الأول للطاقة :

$$\Delta E^{\pm}_{nl} = \frac{e^2}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{92.3}$$

(93.3)

$$e^2 \left[\int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \pm \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{\psi^*_{100}(\vec{r}_1)\psi^*_{nlm}(\vec{r}_2)\psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right]$$

$$= J_{nl} \pm K_{nl}$$

J_{nl} مساهمة التفاعل المباشر كالحاصل بين توزيعين شحنيين كلاسيكيين :

$$\rho_1(\vec{r}_1) = e|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \tag{94.3}$$

و

$$\rho_2(\vec{r}_2) = e|\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 \tag{95.3}$$

K_{nl}: مساهمة تفاعل التبادل ويمكن التحقق أن$K_{nl} > 0$ على الرغم أنه ليس هناك حد صريح للتفاعل بين اللف في عبارة الهاملتون فإن اللف يدخل في الطاقة من خلال تناظر دالة الموجة بعبارة أخرى فإن تناظر جزء اللف في دالة الموجة يحدد تناظر الجزء الفضائي وهو الذي يساهم في الحساب وهذا مايسمى بتفاعل التبادل وهو نوع جديد من التفاعل لا يأتي من الكمون .

6.2.3 التقريب الثالث

التغاير

للحصول على قيمة أدق لطاقة الحالة الأساسية لأشباه الهليوم نستعمل مبدأ التغايري الذي تطرقنا له في الفصل الأول .
نعرف عدد شحني فعال Z^* حيث $Z > Z^*$ ونعتبره كوسيط $Z^* < 2$ بسبب وجود الإلكترون الثاني حيث أنكلاهما يحس بشحنة أقل من 2.
نعتبر دالة الموجة

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z^* r/a_0} \tag{96.3}$$

ونكتب مؤثر الهاملتون :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} - \frac{Z^* e^2}{r_i} - \frac{(Z - Z^*)e^2}{r_i} \right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{97.3}$$

ومنه نحصي القيمة المتوسطة للطاقة كالتالي:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \tag{98.3}$$

$$E(Z^*) = 2E_0^H(Z^*) - 2\langle \psi | \frac{(Z - Z^*)e^2}{r_1} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi \rangle \tag{99.3}$$

حيث

$$2E_0^H(Z^*) = -2Z^{*2} Ry \tag{100.3}$$

و

$$-2\langle \psi | \frac{(Z - Z^*)e^2}{r_1} | \psi \rangle = -2\frac{(Z - Z^*)}{Z^*} \langle \psi | \frac{Z^* e^2}{r_1} | \psi \rangle \tag{101.3}$$

وحيث أن

$$\frac{Z^* e^2}{r_1} = -E_{pot}(Z^*) \tag{102.3}$$

حسب نظرية فريال لكمون كولوم فإن :

$$-E_{pot} = -2E = 2Z^{*2}Ry \tag{103.3}$$

$$E = E_{pot} + E_{kin} = \frac{1}{2}E_{pot} \tag{104.3}$$

ومنه

$$-2\langle\psi|\frac{(Z - Z^* e^2)}{r_1}|\psi\rangle = -2\frac{Z - Z^*}{Z^*}(2Z^{*^2}Ry) \tag{105.3}$$

أيضا :

$$\langle\psi|\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}|\psi\rangle = \frac{5}{4}Z^*Ry \tag{106.3}$$

إذن نجمع كل الحدود لنحصل على :

$$E(Z^*) = -2Ry(-Z^{*2} + 2ZZ^* - \frac{5}{8}Z^*) \tag{107.3}$$

نبحث على القيمة الدنيا من أجل الوسيط Z^*:

$$\frac{\partial E}{\partial Z^*} = 0 \Longrightarrow Z^* - \frac{5}{16} \tag{108.3}$$

إذن عبارة الطاقة المصححة بالتقريبات الثلاث تمثل كالتالي :

$$E_0 = (-2Z^2 + \frac{5}{4}Z - 2(\frac{5}{16})^2)RY \tag{109.3}$$

حيث يمثل الحد الأول التصحيح الناجم عن إهمال التفاعل بين الإلكترونين ويقدر $-8Ry$ والحد الثاني يمثل عن التصحيح الناجم عن الإضطرابات الغير متعلقة بالزمن ويقدر ب$-5.5Ry$ والحد الأخير يمثل التصحيح الناجم عن التغايرويقدر $-5.7Ry$

7.2.3 عندما تكون Z=1 وهذا يعني أنه عندما نضيف إلكترون لذرة الهيدروجين

$$E_0 = \left[-2 + \frac{5}{4} - 2(\frac{5}{16})^2\right] Ry \qquad (110.3)$$

$$H \to H^- + e \qquad (111.3)$$

مع العلم أن أقل طاقة للنظام هي $-Ry$ بحيث تقدر الطاقة الناتجة عن التصحيح $-0.945Ry$ إذن أن هذا الأيون غير موجود عندما طبقنا عليه التقريبات على الرغم أن هذا الأيون السالب موجود في الطبيعة

أي أن وسيط تغايري واحد Z^* غير كاف لأن إلكترون ذرة الهيدروجين مرتبط بشدة وعند إضافة إلكترون نريد البحث على وضع الإستقرار ففي عام 1930 *Hyllerass* أضاف وسيط آخر ، وأعتبر دالة الموجة للإلكترونين [4] كالتالي :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-S} f(s, t, u, c_i) \qquad (112.3)$$

حيث أن هذه الوسائط تمثل كالتالي :

$$S = \alpha^*(r_1 + r_2) \qquad (113.3)$$

$$t = \alpha^*(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \qquad (114.3)$$

ويأخذ i القيم التالية $\mathrm{i}=0,1,2,\ldots,i_{max}$

$$u = \alpha^*|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \qquad (115.3)$$

وc_i معاملات التراكب

الآن يتم البحث على متوسط الطاقة H بدلالة الوسيطين (α^*, c_i):

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = E(\alpha^*, C_i) \qquad (116.3)$$

الآن نبحث على القيمة الدنيا من أجل الوسيطين:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha^*} = 0 \qquad (117.3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \qquad \forall c_i \tag{118.3}$$

نستنتج أن الأيون السالب موجود .

إن حل معادلة شرودينغر لا يكون أكثر دقة عند إعتبار عدد كاف من الوسائط عن أستعمال الحساب التغايري لأن مؤثر الهاملتون في حد ذاته قد لايكون دقيقا فإذن الأفعال التي لم تأخذ في الحسبان في عبارة الهاملتون:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2} \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{e^2}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} \tag{119.3}$$

هي

الأرتباط لف مدار

أستقطاب الكتلة

أفعال أبعاد النواة

أفعال الألكترو ديناميك الكمي

إن حل معادلة شرودينغر حلا دقيقا و تحليليا ل$N > 1$ (للذرات المتعددة الإلكترونات) غير ممكن وحتى الحل العددي ل$N >>$صعب المنال لأن الجهد العددي يزداد أسيا لN (الحائط الأسي). لذا فنحن مجبرون لأستعمال تقريبات نظرية إذن ، نشتق معادلة لشرودينغر من أجل جسيم واحد التي تصف جسيم (إلكترون) يخضع لكمون النواة ومتوسط الكمون الناشئ عن الإلكترونات الأخرى mean field approximation

3.3 تقريب هارتري

في 1927م ، وضع هارتري طريقة تسمح لحساب تابع الموجة للذرات المتعددة الإلكترونات [5] ،حيث أنه يعتمد على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد من الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى،أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد ،وبالتالي يكتب الهاملتونيان للذرات عديدة الإلكترونات كالتالي :

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i \tag{120.3}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N} (\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{121.3}$$

حيث يمثل الحد الأول مؤثر طاقة الحركة .أما الحدان الثاني والثالث يمثلان مؤثر طاقة الكامنة بين الإلكترون و النواة، وطاقة التفاعل بين الإلكترونات على الترتيب.
بما أن الطاقة الكامنة بين الإلكترون iوالإلكترون j هي نفسها بين الإلكترون jوالإلكترونi فإننا نشترط في جمع الطاقات الكامنة أن يكون $(i<j)$وذالك لتفادي جمع هذه الأخيرة مرتين أو يمكن كذالك الجمع على مختلف قيم iو j لكن بشرط ضرب المجموع في المعامل 1/2، بحيث نستطيع كتابة (المجموع $i>j$) كالتالي:

$$\sum_{i>j}=\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}=\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=j+1}^{N}=\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{N}=\sum_{j>i} \qquad (122.3)$$

بحيث أن المتغيرات i وj هي متغيرات صماء

للبحث على دالة الموجة المتكونة من N إلكترون ،أي يعتبر هارتري دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لكل إلكترون على الشكل التالي:

$$\psi(1,2,3,.....,N)=\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3).....\varphi_N(N) \qquad (123.3)$$

حيث أن$\varphi_k(i)$ (الجسيم i في المدارk):

$$\varphi_k(i)=\varphi_k(\vec{r}_i)\chi_k(m_{si}) \qquad (124.3)$$

حيثk تعبر عن حالة الإلكترون أي المدار ،وi تعبر عن الإلكترون
نعرف الناظم لتابع الموجة $\varphi_k(i)$ كالتالي :

$$\int d1|\varphi_k(1)|^2=1 \qquad (125.3)$$

بحيث تمثل العبارة الأخيرة دالة التنظيم للإلكترون 1 من بين N إلكترون تحقق شرط النظم للفضاء ويمثل كالتالي :

$$\int d^3r|\varphi_k(1)|^2=1 \qquad (126.3)$$

وناظم للسبين كالتالي :

$$\sum|\chi(m_s)|^2=1 \qquad (127.3)$$

أي نجمع على السبين ونكامل على الموضع.

بما أن $\hat{H}$ يتبادل مع مؤثر التبديل كالتالي :

$$[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0 \qquad (128.3)$$

بحيث يمثل $\hat{P}$ مؤثر التبديل .
إذن ، $\hat{H}$ لا متغاير بتبديل الجسيمات أي يتبادل مع مؤثر التبادل (لأ نها جملة إلكترونات غير متمايزة).
من خلال هذه الطريقة نبحث على معادلة شرودينغر لN إلكترون التي تصف تفاعل الإلكترونات مع النواة ومتوسط تفاعل الإلكترونات فيما بينها ونستعمل كتقريب أن الإلكترونات توزيع شحني منتظم بحيث تمثل معادلة شرودينغر لN إلكترون كالتالي:

$$\hat{H}\psi(1,2,3,\ldots,N) = E\psi(1,2,3,\ldots,N) \qquad (129.3)$$

نبحث عن قيمة الطاقة الأصغرية من خلال مبدأ التغايري، حيث تمثل القيمة المتوسطة للطاقة كالتالي:

$$\langle \tilde{H} \rangle = \langle H \rangle + \sum_k \epsilon_k \left(\int d^3r |\varphi_k(r)|^2 - 1 \right) \qquad (130.3)$$

يمثل الحد الأول متوسط الطاقة الحركيةوالحد الثاني يمثل ϵ_k ضاربات لا غرانج بحيث أنها تساعدنافي إيجاد القيمة الدنيا.

(131.3)

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \sum_{j=1}^{N} \int d^3r_1 \ldots \int d^3r_N \varphi_1^*(\vec{r}_1) \ldots \varphi_N^*(\vec{r}_N) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} \right] \varphi_1(\vec{r}_1) \ldots \varphi_N(\vec{r}_N) \\ &\quad - \sum_k \epsilon_k \left(\int d^3r |\varphi_k(\vec{r})|^2 - 1 \right) + \sum_{i>j} \int d^3r_i \ldots \int d^3r_N \frac{e^2 \varphi_1^*(\vec{r}_1) \ldots \varphi_N^*(\vec{r}_N) \varphi_1(\vec{r}_1) \ldots \varphi_N}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned}$$

بعد التبسيط (بإدخال مفهوم الناظم) سنجد:

$$\begin{aligned} &= \sum_j \left\{ \int d^3r \varphi_j^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} - \epsilon_j \right] \varphi_j(\vec{r}) + \epsilon_j \right\} \\ &\quad + \sum_{i>j} \int d^3r \int d^3r' \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \end{aligned}$$

وبعد ذلك نبحث على القيمة الأصغرية للطاقة من خلال التغابر بالنسبة لـ φ_k^* على الشكل التالي :

$$\frac{\delta\langle\tilde{H}\rangle}{\delta\varphi_k^*} = 0 \qquad (132.3)$$

تعريف: نعرف التابع المركب $f[\varphi(x)]$ على الشكل التالي :

$$\delta f[\varphi(x)] = f[\varphi(x) + \delta\varphi(x)] - f[\varphi(x)] \qquad (133.3)$$

نحسب المشتق من خلال ذلك :

$$\int dx \frac{\delta f}{\delta\varphi} = \delta f[\varphi(x)] \qquad (134.3)$$

لإيجاد أقل طاقة للنظام نستعمل ذلك:

$$\frac{\delta f}{\delta\varphi} = 0 \qquad (135.3)$$

أي :

$$\begin{aligned}\delta\langle\hat{H}\rangle &= \Sigma_j\{\delta_{jk}\int d^3r\delta\varphi_j^*(\vec{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - \epsilon_j\right]\varphi_j(\vec{r})\} \\ &+ \Sigma_{i>j}\delta_{ik}\int d^3r d^3r'\frac{e^2\delta\varphi_k^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r'})\varphi_k(\vec{r})\varphi_j(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \\ &+ \frac{\Sigma_{j>i}\delta_{jk}\int d^3r\int d^3r' e^2\varphi_j^*(\vec{r})\delta\varphi_k^*(\vec{r'})\varphi_i(\vec{r})\varphi_k(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}\end{aligned} \qquad (136.3)$$

فيمثل جمع الحدين الأخيرين أي الممثلين حد التفاعل بين الإلكترونات كالتالي:

$$\frac{\Sigma_{j>i}\delta_{jk}\int d^3r\int d^3r' e^2\varphi_j^*(\vec{r})\delta\varphi_k^*(\vec{r'})\varphi_i(\vec{r})\varphi_k(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}$$

نأخذ للتبسيط فنغير $j \leftrightarrow i$ وكذالك $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r'}$
أي أن :

$$= \frac{\Sigma_{j\neq k}\int d^3r\int d^3r' e^2\delta\varphi_k^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r'})\varphi_k(\vec{r})\varphi_j(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \qquad (137.3)$$

ومنه نغاير مؤثر الهاملتون ل$\hat{H}$

$$\langle \delta \hat{H} \rangle = \int d^3 r \delta \varphi_k^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k} - \epsilon_k + \sum_{j \neq k} \int d^3 r' \frac{e^2 |\varphi_j(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \quad (138.3)$$

بالمطابقة مع التعريف سنجد:

$$= \int d^3 r \left[\frac{\delta \langle \hat{H} \rangle}{\delta \varphi_k^*} \right] \delta \varphi_k^*(\vec{r}) \quad (139.3)$$

بعد أستخدامنا لتغاير للهاملتون بالنسبة لφ_k^* كالتالي :

$$\frac{\delta \langle \hat{H} \rangle}{\delta \varphi_k^*} = 0 \quad (140.3)$$

ومنه تحصلنا على معادلة هارتري كالتالي :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k} + V_k(\vec{r}) \right] \varphi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \varphi_k(\vec{r}) \quad (141.3)$$

من خلال معادلة شرودينغر لهارتري نلا حظ أنهامعادلة تفاضلية غير خطية وغير متجانسة أي لا تحقق خاصية التعامد (مبدأ التراكب لا يصلح)وهذا بسبب كمون هارتري $V_k(\vec{r})$ الذي يتعلق بدوال الموجة $\varphi_k(\vec{r}) = e \sum_{j \neq k} |\varphi_j(\vec{r})|^2$ يعني أن الإلكترون k يرى كمون سلمي ساكن ناتج عن باقي الإلكترونات وهذا بسبب (التقريب)التعبير عن التابع الموجة بالجداء .

تعتمد الطريقة المتبعة عن حل معادلة (هارتري) عن عملية التكرار أو التتابع وتسمى هذه الطريقة بطريقة المجال الذاتي أو التناسقي،بحيث تبدأ هذه الطريقة بتخمين $\{\varphi_j(\vec{r})\}$ التي تستخدم في مؤثر الطاقة $\hat{H}$ ثم نقوم بحل معادلة هارتري ،فنحصل على أول تقريب $\{\varphi_j^1(\vec{r})\}$ التوابع الجديدة بدورها تنتج توابع $\{\varphi_j^2(\vec{r})\}$ وهكذا تستمر العملية إلى أن نحصل على توابع ثابتة لا تتغير في العمليات الموالية لها ، فنتوقف عند التقارب في هذه الحالة يقال أننا وصلنا إلى ثبات في المجال الذاتي للتوابع والتي على أساسها نحسب طاقة النظام. حيث نلاحظ أن V_k مختلف لكل مدار φ_k أي أن الهاملتون $\hat{H}$ مختلف لكل إلكترون أي $\phi_j(\vec{r})$ لا تحقق خاصية التعامد.
فنعتمد التبسيط التالي :

$$V_k(\vec{r}) \approx V(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} \int d^3 r' e^2 \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (142.3)$$

أي أن الإلكترون يتفاعل مع السحابة الإلكترونية وبما فيها الإلكترون أي نتحصل على الهاملتون الكلي لكن من ناحية أخرى أصبح لدينا مشكل آلا وهو الإلكترون يتفاعل مع نفسه ستصبح إشكالية ويصبح كمون هارتري كمون مركزي يتعلق بr ولا يتعلق بθ,ϕ أي متناظر كرويا إذن في حالة الأنظمة المتناظرة مركزيا يمكن تطبيق "الحقل المركزي"
center field aproximation

$$V(\vec{r}) \simeq V(r) = \frac{1}{4\pi}\int d\Omega V(r) \qquad (143.3)$$

أي أن كمون هارتري أصبح متناظر كرويا من خلال أخذ المتوسط على الزوايا وفي هذه الحالة فإن العددين الكميين l وm مقبولين كما هو الحال في حالة الإلكترونات الغير متفاعلة الطاقة الكلية في حالة معادلات شرودينغر لا تساوي جمع الطاقات الجسيمات (في حالة الإلكترونات غير المتفاعلة لهارتري)

$$\sum_{j=1}^{N}\epsilon_j \neq E \qquad (144.3)$$

سنثبت دلك في الملحق

حيث هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذالك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارتري فوك الذي يحسن من هذاالتقريب.

4.3 تقريب هارتري فوك

لغرض إستعمال طريقة هارتري -فوك (معادلة هارتري -فوك) للإلكترونات نحتاج للحساب بمحددات سلاتر. [6]

أستخدم فوك محدد سلاتر في طريقة هارتري فوك، لغرض الحصول على معادلة شرودينغر فعالة لكل إلكترون على حدى عن طريق إدخال Ψ_{HF}،في شكل محدد سلاتر مع الهاملتون H. نعرف تابع الموجة اللامتناظر لN جسيم كالتالي :

$$\hat{A}^{-}|\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle\ldots|\varphi_N\rangle \qquad (145.3)$$

نعبر عنها (المعادلة السابقة) بمحدد سلاتر كالتالي :

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\varphi_1\rangle^1 & |\varphi_1^2\rangle & \dots & \dots & |\varphi_1^N\rangle \\ |\varphi_2^1\rangle & \dots & \dots & \dots & |\varphi_2^N\rangle \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ |\varphi_1^N\rangle & \dots & \dots & \dots & |\varphi_N^N\rangle \end{vmatrix} \qquad (146.3)$$

حيث يمثل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ثابت التنظيم نعتبر الحالتين اللامتناظرتين كالتالي :

$$|\psi\rangle = \hat{A}^-|\psi_1\rangle|\psi_1\rangle.....|\psi_N\rangle \qquad (147.3)$$

$$|\phi\rangle = \hat{A}^-|\phi_1\rangle|\phi_2\rangle.....|\phi_N\rangle \qquad (148.3)$$

حيث يمثل مؤثر اللاتناظر كالتالي :

$$A^- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P} \qquad (149.3)$$

وكذالك خصائص اللا تناظر تمثل كالتالي :

$$\hat{A}^-\hat{A}^- = \sqrt{N!}\hat{A}^-, \qquad \hat{A^+}^-\hat{A}^-\hat{A}^- = \hat{A}^-\hat{A}^- = \sqrt{N!}\hat{A}^- \qquad (150.3)$$

وأيضا

$$(\hat{A}^-)^+ = (\hat{A}^-) \qquad (151.3)$$

توضح المعادلة الأخيرة أن المؤثر قرين لذاته، بعدها نقوم بحساب الجداء السلمي وتعويض خصائص المعادلة (150.3) كالتالي :

$$\langle\psi|\phi\rangle = \langle\psi_1|.....\langle\psi_N|\sqrt{N!}|\hat{A}^-|\varphi_1\rangle.....|\varphi_N\rangle \qquad (152.3)$$

بتعويض قيمة المؤثر اللاتناظر وبتنظيم الحدود سنجد :

$$= \langle\psi_1|.....\langle\psi_N|\sum_p (-1)^p|\varphi_{p1}\rangle.....|\varphi_{pN}\rangle \qquad (153.3)$$

ومنه بإخراج $\Sigma_p(-1)^p$ كالتالي :

$$= \sum_p (-1)^p\langle\psi_1|\varphi_{p1}\rangle\langle\psi_2|\varphi_{p2}\rangle.....\langle\psi_N|\varphi_{pN}\rangle \qquad (154.3)$$

ومنه:

$$= Det(\langle \psi_i | \varphi_j \rangle) \qquad (155.3)$$

حيث الجداء السلمي لمحددي سلاتر نتج عنه محدد مصفوفة ذات السطرi والعمودj أي الجداء السلمي لمحددي سلاتر لحالاتN جسيم نتج عنه محدد سلاتر للجداء السلمي لحلات جسيم واحد .

ليكن $|\psi\rangle$و$|\phi\rangle$ مجموعة حالات جسيم واحد مستقلة خطيا ومتعامدة،نقوم بالتغاير لدالة الموجة لجسيم واحد، بحيث أن هذه المحددات لا متغايرة بالتحويل أي :

$$|\psi\rangle \to |\psi_i'\rangle = |\psi_i\rangle + \sum_{j \neq i} |\psi_j\rangle \qquad (156.3)$$

(إضافة سطور أخرى لسطر معين). ينتج عن ذلك :

$$\langle \psi | \phi \rangle \neq 0 \qquad (157.3)$$

أي يعني عندما تكون نفس حالات جسيم واحد تكون محجوزة. في $|\psi\rangle$و$|\phi\rangle$ وإلا فإن السطر (العمود)في $Det(\langle \psi_j | \varphi_j \rangle)$ سينعدم.

أيضا يتحقق أن :

$$\langle \psi | \psi \rangle = Det(\mathbb{1}) = 1 \qquad (158.3)$$

حيث $\mathbb{1}$ مصفوفة $N \times N$.

أخذنا الآن مجموع مؤثرات على كل الجسيمات فوجدنا أنها تساوي مجموع مؤثر جسيم واحد، بما أننا نبحث على حل معادلة شرودينغر ل N جسيم بإستعمال طريقة هارتري فوك ،مع العلم أن مؤثر الهاملتون يتكون من

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{p}_i + \hat{V}_i + \hat{W}_i \qquad (159.3)$$

من أجل مجموع مؤثرات جسيم واحد في عبارة مؤثر الهاملتون $(\sum_i \hat{V}(i) = \sum_i Ze^2/r_i$ فإنه يجب أن تحقق العلاقة التالية :

$$\langle \psi | \sum_i \hat{V}(i) | \psi \rangle = \sum_i \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_i \rangle \qquad (160.3)$$

سنقوم بالبرهان فنبدأ أولا ب

في حالة مؤثرمجموع تفاعل الإلكترونات مع النواة

بحيث نحسب عنصر مصفوفة نبدأ بكل جسيم لديه مؤثر أي مؤثر على مجموع الجسيمات يساوي مجموع عن مؤثر جسيم واحد، ومنه بتعويض قيمة Ψ كالتالي :

$$\langle\psi|\sum_i \hat{V}(i)|\psi\rangle = \langle\psi_1|\langle\psi_1|.....\langle\psi_N|\hat{A}^-\left[\sum_{i=1}^N \hat{V}(i)\right]\hat{A}^-|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle.....|\psi_N\rangle$$

حيث أنه لدينا كل جسيم لديه مؤثر كمون بينه وبين النواة ، ومنه عندما يتبادل مع مؤثر التبديل كالتالي :

$$\left[\hat{A}^-,\sum_i \hat{V}(i)\right] = 0 \qquad (161.3)$$

أي متبادلان لا يوجد تبديل لأنهم نفس النوع بسبب أن الكمون لجسيم واحد لا يتبادل بناء على نتيجة المبدل فإن :

$$\langle\psi_1\rangle\langle\psi_2\rangle.....\langle\psi_N\rangle\left[\sum_{i=1}^N \hat{V}(i)\right]\hat{A}^-\hat{A}^-|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle.....|\psi_N\rangle \qquad (162.3)$$

أي أن

$$\hat{A}^-\hat{A}^- = \sqrt{N!}\hat{A}^- \qquad (163.3)$$

بعد التعويض والتبسيط وتطبيق خصائص مؤثر اللا تناظر كالتالي نجد :

$$= \sqrt{N!}\sum_{i=1}^N \langle\psi_1|\langle\psi_2|.....\langle\psi_N|\hat{V}_{(i)}\hat{A}^-|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle.....|\psi_N\rangle \qquad (164.3)$$

بتعويض قيمة مؤثر التبديل نجد كالتالي :

$$= \sum_{i=1}^N\sum_p (-1)^p\langle\psi_1|\langle\psi_N|\hat{V}(i)|\psi_{P1}\rangle|\psi_{P2}\rangle.....|\psi_{PN}\rangle \qquad (165.3)$$

نأخذ $i=1$ للتبسيط

$$= \sum_P (-1)^P\langle\psi_1|\langle\psi_2|.....\langle\psi_N|\hat{V}(1)|\psi_{P1}\rangle|\psi_{P2}\rangle....|\psi_{PN}\rangle \qquad (166.3)$$
$$= \sum_P (-1)^P\langle\psi_1|\hat{V}(1)|\psi_{P1}\rangle\langle\psi_2|\psi_{P2}\rangle.....\langle\psi_N|\psi_{PN}\rangle$$

فقط الحالة لما $\hat{P}=1$ يعطي مساهمة غير معدومة

$$=\langle\psi_1|\hat{V}(1)|\psi_{P1}\rangle \qquad (167.3)$$

وتعتبر باقي الحدود تساوي واحد، فنستطيع كتابة التمثيل المصفوفي كالتالي :

$$\sum_{i=1}^{N}\langle\psi_i|\hat{V}_i|\psi_i\rangle \qquad (168.3)$$

ومنه نتج مؤثر مجموع تفاعل الجسيمات مع النواة يساوي المجموع تفاعل جسيم واحد مع النواة

في حالة مؤثرمجموع تفاعل الإلكترونات مع الإلكترونات

$$\langle\psi|\sum_{i=1}^{N}\hat{V}(i)|\psi\rangle=\sum_{i=1}^{N}\langle\psi_i|\hat{V}(i)|\psi_{Pi}\rangle \qquad (169.3)$$

تكافئ

$$(\hat{W}(i,j))=\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} \qquad (170.3)$$

للبرهان عليها نتبع نفس خطوات السابقة إلا أنها تعطي أحتمالات أكثر و $\hat{P}$نعتبر يختلف على الواحد لأن التفاعل بين جسيمن أي توجد تبديلة ،ومنه ينتج عنها حد التبادل ويسمى أيضاحد فوك وكذالك نتج حد هارتري بحيث يكونا مختلفين

$$\langle\psi|\sum_{i<j}\hat{W}(i,j)|\psi\rangle=\frac{1}{2}\sum_{ij}(\langle\psi_i^{(1)}\psi_j^{(2)}|\hat{W}|\psi_i^{(1)}\psi_j^{(2)}\rangle-\langle\psi_i^{(1)}\psi_j^{(2)}|\psi_j^{(1)}\psi_i^{(2)}\rangle) \qquad (171.3)$$

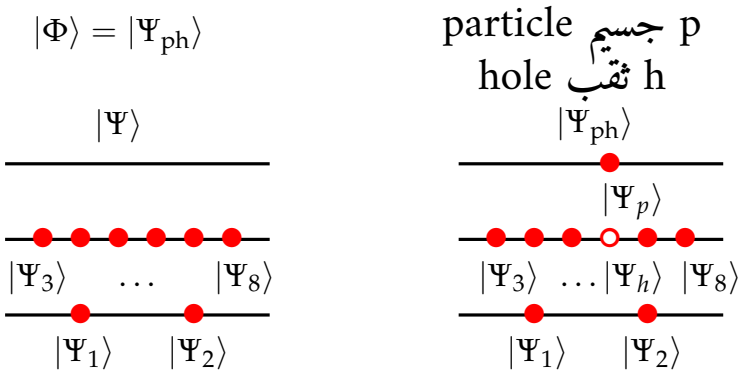
إذن:
يمثل $\langle\psi_i^{(1)}\psi_j^{(2)}|\hat{W}|\psi_i^{(1)}\psi_j^{(2)}\rangle$:الحد المباشر لهارتري
وكذالك $\langle\psi_i^{(1)}\psi_j^{(2)}|\psi_j^{(1)}\psi_i^{(2)}\rangle$: يمثل حد التبادل ناتج من تبادل مؤثر الكمون.
يظهر آليا حد التبادل كما هو الحال عند دراسة ذرة الهليوم . لا نحتاج لأن نقصي $i=j$ من المجموع لأنه لما $i=j$فإن الحد المباشر (هارتري) وحد التبادل يعدمان بعضهما البعض.

1.4.3 إثارات جسيم واحد ثقب واحد

الآن سنتطرق للحالات العامة عندما يكون عدد كبير من الإلكترونات ، فننتقل من الحالة الأساسية $1S^2$ إلى الحالات المثارة فينتقل الإلكترون إلى المستوي الأعلى تاركا وراءه فراغ hall ،فنفترض أنه لدينا حالاتان $|\Psi\rangle$و$|\Phi\rangle$ يختلفان فقط في حالة واحدة لجسيم ولتكن $|\psi_h\rangle$ في $|\Psi\rangle$ مشغولة و$|\psi_p\rangle$في $|\phi\rangle$ عوضها، فتكون $|\Phi\rangle$=$|\Psi_{ph}\rangle$

p: جسيم.

و h: فراغ كما يمثل في الشكل التالي :



شكل 2.3: مخطط يمثل إثارة جسيم واحد وثقب واحد

لدينا من خلال هذا المخطط (2.3) الذي يمثل حلات كمية ، فعندما يثار الجسيم $|\psi_6\rangle$ فينتقل إلى مستوي أعلى تارك فراغ ويصبح $|\psi_p\rangle$ =$|9\rangle$ أي دالة موجة لجسيم 9 تساوي دالة موجة الفراغ ، لحد الآن نعتبر حالة كمية واحدة غير مشغولة أي أن في المخطط في الجهة اليمنى التي تمثل مجموع حالات لجسيم واحد

$$|\Phi\rangle = |\Psi_{ph}\rangle$$

حيث يمثل الجداء السلمي لها

$$\langle\Psi_{ph}|\Psi\rangle = 0 \qquad (172.3)$$

لأنها تمثل حالة كميةغير مشغولةحيث أحدهما تمثل حالة كمية فارغة والأخرى محجوزة فالجداء السلمي لهما يساوي صفر

كذالك يمكن أن نبرهن:

مؤثر حالات لجسيم واحد في الحالات المثارة

$$\langle \Psi_{ph}| \sum_{i=1}^{N} \hat{V}(i)|\psi\rangle = \langle \Psi_p \hat{V}|\psi_h\rangle \qquad (173.3)$$

على نفس المنوال

$$\langle \psi_{Ph}| \sum_{i=1}^{N} \hat{V}(i)|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{P}(-1)^P \langle \psi_1\psi_2.....\psi_P\psi_N|\hat{V}(i)|\psi_{P1}\psi_{P2}.....\psi_{Ph}\psi_{PN}\rangle \qquad (174.3)$$

حيث نأخذ بعين الأعتبار أن الفراغ طبقنا عليه مؤثر التبديل إدن فالحد الدي يعطي مساهمة غير معدومة في حالة واحدة فقط لأن الفراغ يصبح في أي مدار من أجل $i = 1$ للتبسيط

$$= \sum_P (-1)^P \langle \psi_1|\hat{V}|\psi_{P1}\rangle\langle \psi_2|\psi_{P2}\rangle.....\langle \psi_P|\psi_{Ph}\rangle.....\langle \psi_N|\psi_{PN}\rangle$$

حيث نأخذ بعين الأعتبار أن الفراغ طبقنا عليه مؤثر التبديل إدن فالحد الدي يعطي مساهمة غير معدومة في حالة واحدة فقط لأن الفراغ يصبح في أي مدار بما أنه لا يوجد حالة جسيم واحد ، المساهمة تكون غير معدومة في حالة واحدة حيث:

$$\langle \psi_p|\psi_{ph}\rangle = 0 \qquad (175.3)$$

بصرف النظر عن أي حالة جسيم واحد ثم تبديلها (حبث كان hفي البداية) نلاحظ إدن أنه فقط الحد حيث $p = i$ هو الذي يساهم في

$$\sum_p (-1)^p \langle \psi_1|\psi_{P1}\rangle.....\langle \psi_P|\hat{V}|\psi_{Ph}\rangle.....\langle \psi_N|\psi_{PN}\rangle \qquad (176.3)$$

وفقط لما

$$\hat{P} = \mathbb{1} \qquad (177.3)$$

يصبح لدينا كالتالي:

$$= \langle \psi_1|\psi_1\rangle.....\langle \psi_P|\hat{V}|\psi_N\rangle.....\langle \psi_N|\psi_N\rangle \qquad (178.3)$$

ومنه

$$= \langle \psi_{ph} | \sum_{i=1}^{N} \hat{V}(i) | \psi \rangle = \langle \psi_p | \hat{V} | \psi_h \rangle \qquad (179.3)$$

مجموع حالات مثارة لجسيمات حالة كمية تساوي مجموع حالة مثارة لجسيم لحالة كمية أيضا نفس الشيء بالنسبة لمؤثر جسيمين :

$$\langle \psi_{ph} | \sum_{i<j} W(i,j) | \psi \rangle = \sum_{i} (\langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_i \psi_h \rangle - \langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_h \psi_i \rangle) \qquad (180.3)$$

الآن أصبح كل شيء واضح لحساب معادلة هارتري فوك، سنتطرق لحساب معادلة هارتري فوك

2.4.3 هارتري فوك

في هارتري فوك نبحث عن أفضل محدد سلاتر (أدنى قيمة للطاقة)

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = |\psi\rangle + \delta|\psi\rangle \qquad (181.3)$$

نقوم بالتغاير لمحدد سلاتر كالتالي :

$$|\psi_i\rangle \longrightarrow |\psi_i'\rangle = |\psi_i\rangle + \lambda_i |\psi_p\rangle \qquad (182.3)$$

بحيث

$$\delta|\psi_i\rangle = \lambda_i |\psi_p\rangle \qquad (183.3)$$

وكذالك ،لنعتبر حالة جسيم واحد

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = |\psi\rangle + \lambda |\psi_{ph}\rangle \qquad (184.3)$$

حيث الجداء السلمي لهما يمثل كالتالي :

$$\lambda |\psi_{ph}\rangle = \delta |\psi\rangle \qquad (185.3)$$

نقوم الآن بحساب القيمة المتوسطة ل$\hat{H}$

$$\langle \tilde{H} \rangle = \langle H \rangle + \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left[\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \right] \qquad (186.3)$$

ومنه ،نقوم الآن بإيجاد الحد الأدنى للطاقة من خلال مبدأالتغايري كالتالي :

$$\delta\langle\tilde{H}\rangle = \langle\delta\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle + \sum_{ij}\epsilon_{ij}\langle\delta\psi_i|\psi_j\rangle = 0 \qquad (187.3)$$

حيث الجداء السلمي لهما يساوي صفر

$$\langle\delta\psi_i|\psi_j\rangle = 0 \qquad (188.3)$$

وكذالك

$$\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \langle\lambda\Psi_{ph}|\hat{H}|\Psi\rangle \qquad (189.3)$$

أيضا

$$\langle\psi_p|\psi_j\rangle = 0 \qquad (190.3)$$

ومنه

$$\langle\Psi_{ph}|\hat{H}|\Psi\rangle = 0 \qquad (191.3)$$

حيث من خلال هذه الأخيرة توضح نظرية برليون ،يمكن إستخراج منها معادلة هارتري وعليه بتعويض عبارة المؤثر الهاملتون $\hat{H}$ كالتالي:

$$\langle\psi_p|(\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V})\psi_h\rangle + \sum_{i=1}^{N}(\langle\psi_i\psi_p|\hat{W}|\psi_i\psi_h\rangle - \langle\psi_i\psi_p|\hat{W}|\psi_h\psi_i\rangle = 0 \qquad (192.3)$$

نأخذ أساس لحالات جسيم واحد $\{|\psi_\alpha\rangle\}$ ونكتب:

$$\langle\psi_\alpha|\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V})|\psi_\beta\rangle + \sum_{i=1}^{N}(\langle\psi_i\psi_\alpha|\hat{W}|\psi_i\psi_\beta\rangle - \langle\psi_i\psi_\alpha|\hat{W}|\psi_\beta\psi_i\rangle) \qquad (193.3)$$

$$= \langle\psi_\alpha|\hat{H}_{HF}|\psi_\beta\rangle = \epsilon_\alpha\delta_{\alpha\beta} \qquad (194.3)$$

ومنه سنبسط معادلة هارتري فوك:

$$\hat{H}_{HF}|\psi_\beta\rangle = \epsilon_\beta|\psi_\beta\rangle \qquad (195.3)$$

يمثل الحد $J_\alpha\beta$ الحد المباشر (حد هارتري):

$$J_{\alpha\beta} = \langle\psi_\alpha|\hat{J}|\psi_\beta\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle\psi_i\psi_\alpha|\hat{W}|\psi_i\psi_\beta\rangle \qquad (196.3)$$

ومن ثم :

$$\hat{J} = \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i | \hat{W} | \psi_i \rangle \qquad (197.3)$$

حيث يمكن كتابته بدلالة اللف والموضع كالتالي :

$$\hat{J}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \int d^3r' \sum_{m_s} \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}', m_s)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \qquad (198.3)$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \int d^3r' \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$= \int d^3r' \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

حيث $\rho(\vec{r})$ كثافة جسيم واحد

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{m_s} |\psi_i(\vec{r}, m_s)|^2 \qquad (199.3)$$

أو على الشكل التالي :

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \qquad (200.3)$$

3.4.3 حد التبادل حد فوك

حيث يكتب حد التبادل لفوك كالتالي :

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i \psi_\alpha | \hat{W} | \psi_\beta \psi_i \rangle \qquad (201.3)$$

وأيضا يكتب بدلالة الموضع واللف كالتالي :

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N} \int \int d^3r d^3r' \sum_{m_s m_{s'}} \psi_\alpha^*(\vec{r}, m_s) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_\beta(\vec{r}', m_s') \psi_i(\vec{r}, m_s) \qquad (202.3)$$

نلا حظ أن حد التبادل غير محلي non local ليس متساوي عند كل المواضع لأنه عند كتابة المعادلة :

$$\hat{H}_{HF} |\psi_\beta\rangle = (\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V}) |\psi_\beta\rangle + \hat{J} |\psi_\beta\rangle - \hat{K} |\psi_\beta\rangle = \epsilon_\beta |\psi_\beta\rangle \qquad (203.3)$$

من خلال هذه المعادلة (1.92) نرى أن $\hat{K}$ ليس فقط مؤثر ضرب كما هو الحال بالنسبة لـ$\hat{J}$ أي أن

$$\hat{K}\psi_\beta(\vec{r},m_s)=\sum_{m_s'}\int d^3r'K(\vec{r}m_s,\vec{r}'m_s')\psi_\beta(\vec{r}',m_s') \tag{204.3}$$

حيث

$$K(\vec{r}m_s,\vec{r}'m_s')=\sum_{i=1}^{N}\psi_i^*(\vec{r}',m_s')\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_i(\vec{r},m_s) \tag{205.3}$$

4.4.3 جسيم واحد والطاقة الكلية

نضع $\alpha=\beta=j$ في عبارة طاقة الجسيم الواحد

$$\epsilon_j=\langle\psi_j|(\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+\hat{V})|\psi_j\rangle+\sum_{i=1}(\langle\psi_i\psi_j|\hat{W}|\psi_i\psi_j\rangle-\langle\psi_i\psi_j|\hat{W}|\psi_j\psi_i\rangle) \tag{206.3}$$

حيث نجد عبارة الطاقة من خلال العبارة التالية :

$$E\left[\Psi_{HF}\right]=\langle\Psi_{HF}|\hat{H}_{HF}|\Psi_{HF}\rangle \tag{207.3}$$

$$\sum_i\langle\psi_i|\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+\hat{V})|\psi_i\rangle+\frac{1}{2}\sum_{ij}(\langle\psi_i\psi_j|\hat{W}|\psi_i\psi_j\rangle-\langle\psi_i\psi_j|\hat{W}|\psi_j\psi_i\rangle) \tag{208.3}$$

$$\sum_j\epsilon_j=\sum_{j=1}^{N}\langle\psi_j|(\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+\hat{V})|\psi_j\rangle+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}(\langle\psi_i\psi_j|\hat{W}|\psi_i\psi_j\rangle-(\langle\psi_i\psi_j|\hat{W}|\psi_j\psi_i\rangle \tag{209.3}$$

أي أن :

$$E\left[\Psi_{HF}\right]=\sum_i\epsilon_i-\frac{1}{2}\sum_{ij}(\langle\psi_i\psi_j|\hat{W}|\psi_i\psi_j\rangle-\langle\psi_i\psi_j|\hat{W}|\psi_j\psi_i\rangle) \tag{210.3}$$

في الأخير تم التحصل على معادلة هارتري فوك ،حيث أن هذه الأخيرة هي مجموعة معادلات تفاضلية جزئية غير خطية ومترابطة وتحل بطريقة منسقة أي تراجعية كالتالي :

1. إبدأ بمحدد سلاتر جيد Ψ_0.
2. قطر $\hat{H}_{HF}\left[\Psi_0\right]$.

3. شكل محدد سلاتر جديد Ψ_1 بالحلات الخاصة ل$\hat{H}_{HF}[\Psi_0]$. عد للنقطة (2) حتى إستقرار طاقات الجسيم الواحد بالدقة المطلوبة .

حيث أن الترابط غير معتبر في معادلة هارتري فوك (نعني بالترابط أنه لا يمكن كتابة $|\psi\rangle$ على شكل جداء .

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle|\psi_2\rangle.....|\psi_N\rangle \qquad (211.3)$$

لا يمكن كتابة محدد سلاتر على شكل جداء ، لكن على شكل جمع جداءات متبادلة .
وبالتالي في إطار هارتري- فوك فإن مفهوم الترابط غير جلي ويكون عندها النظام مترابطا إذا لم يكن كتابة دالة الموجة على شكل محدد سلاتر وبالتالي النتائج المتحصل عليها بهارتري فوك لنظام ما غير مترابط تعريفا .

5.4.3 الهيئات المتعددة لهارتري فوك

إن فضاء كل حالات الجسيمات العديدة التي عبرنا عنها بمحدد سلاتر واحد (أي غير مترابطة) هي فضاء جزئي لكل دوال الموجة غير المتناضرة بينما كل دالة موجة لا متناظرة يمكن كتابتها على شكل محدد سلاتر .

$$|\psi_{corr}\rangle = \sum_{\nu} C_\nu |\Psi_\nu\rangle \qquad (212.3)$$

عندما نعتبر عدد كبير من حالات جسيم واحد اللا متناظرة فإنه بالأمكان تقطير هاملتون الجسيمات العديدة مباشرة وتسمى هذه الطريقة بهيئة التفاعل . التي لها نفس دقة $MCHF$

	E_{HF}	E_{MCHF}	E_{CI}^{exact}	E_{exp}
H^-	$-0,487927$	$-0,527510$	$-0,527751$	$-0,52776$
He	$-2,861680$	$-2,903033$	$-2,903724$	$-2,90378$
Li	$-7,236416$	$-7,279019$	$-7,279913$	$-7,28041$

جدول 2.3: جدول يوضح مختلف تصحيحات الطاقة لتقريبات مختلفة لبعض درات أشباه الهليوم

الجدول التالي يوضح من خلاله مختلف تصحيحات الطاقة وعند مقارنتها سنجدها متقاربة جدا بالنسبة للطاقة المضبوطة على الرغم من هذا التبسيط إلا أن حل هذه المعادلة لا يزال من الصعب للغاية لأن أنضمة N إلكترون يعتمد على ثلاثة إحداثيات في الفضاء لذا عدم التمكن من التعامل مع تابع الموجة عند عدد كبير من الإلكترونات . فمحدد سلاتر من المحددات التي قدمها سلاتر لعلاج مشكلة عدم تناظرتابع الموجة (يتغير تابع الموجة إذا قمنا بتبديل الإلكترونين i j وبالتالي إستفاء مبدأ الأستبعاد لباولي .
فنتطرق إلى تقريب آخرلا يستعمل تابع الموجة لأن في تقريب هارتري وهارتري فوك تعتمدا هده على إيجاد الكمون ومن خلالها يمكن إيجاد تابع الموجة إلا أنها في عدد كبير من الإلكترونات لا تصلح

المراجع

[1] Robert. G et al, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, May 26, (1994).

[2] Takao. T, Density Functional theory in Quantum Chemistry, Springer Japan, 1st edition, (2014).

[3] Friedrich,H. Theoretical Atomic Physics, Springer(2017).

[4] Hylleraas,A,E, Zweielektronen Probleme Von $H^{-}, He, Li^{+}, Be^{++}$ Usw, Zeitschrift fur Physik 17,982,(1929).

[5] Zoheir. A, Mémoire de Master, Etude des propriétes structurales, électriques et magnétiques du compose $LiNaO_3$, (2018)

[6] Fock. V, Zeitschrift für Physik, Springer-Verlag, (1930).

الفصل 4
تابع الكثافة

1.4 المقدمة

إن معرفة مختلف الخصائص الفيزيائية لنظام به إلكترونات متفاعلة مع بعضها البعض،وحساب خصائص الحالة الأساسية يكون صعبا جدا لنظام مكون من N إلكترون ،لأن هذا النظام يحتوي على إلكترونات تتفاعل فيما بينها . ولهذا وضعت عدة تقريبات للتبسيط من بينها ،طريقة هارتري وهارتري فوك،حيث تعتمد هذه على الإلكترونات المستقلة إلا أن هذه النظريات تكون في عدد محدد من الذرات، ولكن بانسبة لعدد معتبر من الذرات تكون غير صالحة، لذلك وجدت طريقة حديثة وهي نظرية تابعي الكثافة DFT التي وصفها هوهنبرغ وكوهن .حيث نطبقها على ذرة الهيدروجين لمعرفة الفروقات على الرغم أن ذرة الهيدروجين تحتوي على إلكترون واحد، نريد الإجابة على سؤال مهم :هل يمكن دراسة ميكانيك الكم بدون دوال موجة ψ ؟ الإجابة : نعم ،بإستعمال الكثافة :$\rho = |\psi|^2$ [5--8]

2.4 نموذج توماس فيرمي

في عام1927، صاغ توماس فيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [2,1] أي ، ندخل نظرية غاز إلكترونات حر ومتجانس لذا نعرف طاقة فيرمي على الشكل التالي :

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \tag{1.4}$$

التي تحد كل حالات الجسيم المنفرد .
حيث أن بعد فضاء الطور هو $6N$(N عدد الجسيمات) ,ومنه نكتب حجم حالات الجسيم المنفرد المحجوزة والذي يساوي (الحجم الفضائي V_s × حجم كرة فيرمي) كالتالي:

$$V = (\frac{4}{3}\pi(\hbar k_F)^3) \tag{2.4}$$

$$= V_s\frac{4}{3}\pi(\hbar k_F)^3 \tag{3.4}$$

حيث أن أبعاد كل خلية هو $h^3 = (2\pi\hbar)^3$ يمكن أن تستوعب حالتين للجسيم المنفرد بسبب اللف $m_s = \pm 1/2$ ومنه نكتب عدد الحالات الجسيم المنفرد المحجوزة هي :

$$N = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3}V_s\frac{4\pi}{3}(\hbar k_F)^3 \tag{4.4}$$

$$= k_F^3\frac{V_s}{2\pi^2} \tag{5.4}$$

وكذالك تمثل الكثافة كالتالي :

$$\rho = \frac{N}{V_s} \tag{6.4}$$

$$= \frac{k_F^3}{8\pi^2} \tag{7.4}$$

$$\Rightarrow k_F^3 = (3\pi^2\rho)^{1/3} \tag{8.4}$$

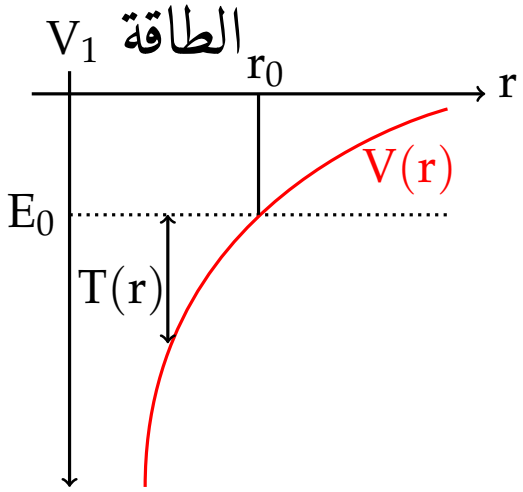
حيث يمثل k_F العدد الموجي لفيرمي .
أي أن في نموذج توماس -فيرمي , نصف الذرة بكمون جسيم واحد $V(r)$ متناظر قطريا ونفترض أن k_F يتعلق بr (مثل تقريب WKB).
حيث تمثل الطاقة الكلية للإلكترون المقيد

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}k_F^2(r) + V(r) \tag{9.4}$$

تعمل هذه النظرية جيدا طالما تدرج الكثافة صغير ،وبالتالي الطاقة الحركية للإلكترون المقيد تمثل :

$$T(r) = E_0 - V(r) \tag{10.4}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2(r) \tag{11.4}$$



شكل 1.4: تمثيل توضيحي للكمون V والطاقة الحركية T

لتحديد $V(r)$ نكتب معادلة بواسون كالتالي :

$$\nabla^2 V = -4\pi^2\rho + 4\pi Ze^2\delta(\vec{r}) \tag{12.4}$$

$4\pi Ze^2\delta(\vec{r})$ مع العلم أن هذا الحد يأتي من أعتبار أن الكثافة الشحنية للنواة نقطية إذا كانت ρ تبقى ثابتة في أي مكان فإن الحد الثاني سيهيمن عند $\vec{r} \to 0$ ولأن

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi\delta(\vec{r}) \tag{13.4}$$

فنجد أن

$$\lim_{r\to 0} = -\frac{Ze^2}{r} \tag{14.4}$$

الآن نعيد كتابة معادلة بواسون بدلالة الطاقة الحركية $T(r)$:

$$-\nabla^2 T = -4\pi e^2\rho + 4\pi Ze^2\delta(\vec{r}) \tag{15.4}$$

والكثافة ρ بدلالة T تصبح:

$$\rho = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{\sqrt{2mT}}{\hbar}\right)^3 = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2mT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{16.4}$$

من جهة أخرى , نكتب لابلاسيان ∇^2 في الأحداثيات الكروية لنجد :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rT)\frac{1e^2}{3\pi}(\frac{2mT}{\hbar^2})^{3/2} - 4\pi Ze^2\delta(\vec{r}) \qquad (17.4)$$

نستعمل دالة توماس فيرمي $\chi(r)$(بدون وحدة) كالتالي:

$$\chi(r) = \frac{rT(r)}{Ze^2} > 0 \qquad (18.4)$$

ومنه نجد المعادلة

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\chi(x) = \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}} - 4\pi x\delta(\vec{x}) \qquad (19.4)$$

$-4\pi x\delta(\vec{x})$:بحيث يبقى هذا الحد دوما معدوم

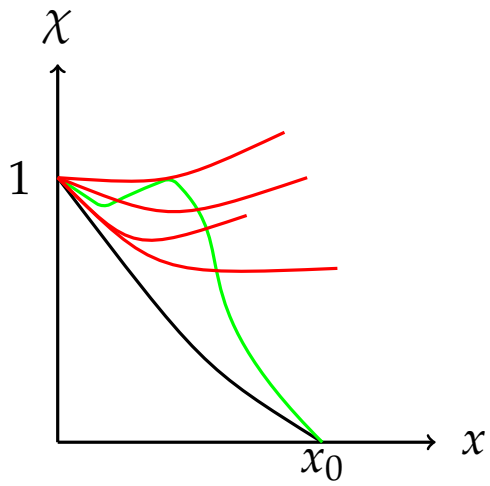
$$b = a_0(\frac{9\pi^2}{128Z}), x = \frac{r}{b}$$

وبالتالي :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\chi(x) = \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}} \qquad (20.4)$$

حيث تمثل هذه الأخيرة معادلة توماس فيرمي فهي معادلة واحدة لكل الذرات والأيونات . عندما تكون نقطة الرجوع $r = r_0 \Longleftarrow x_0 = \frac{r_0}{b}$ ستصبح الطاقة الحركية والطاقة الكلية $E_0 = V(r_0)$, $\chi(x_0) = 0$ و $T(r_0) = 0$ عند الشرط الحدي $x \longrightarrow 0$ يهيمن الكمون $V(r) = -Ze^2/r$ على الطاقة الكلية E_0 ،ومنه $T(r \longrightarrow 0) = -Ze^2/r$ أي $T(r \longrightarrow 0) = -V(r \longrightarrow 0)$ وبالتالي تصبح دالة توماس فيرمي كالتالي :

$$\chi(x \longrightarrow 0) = 1 \qquad (21.4)$$



شكل 2.4: مخطط يوضح بعض الحلول الغير الفيزيائية لχ

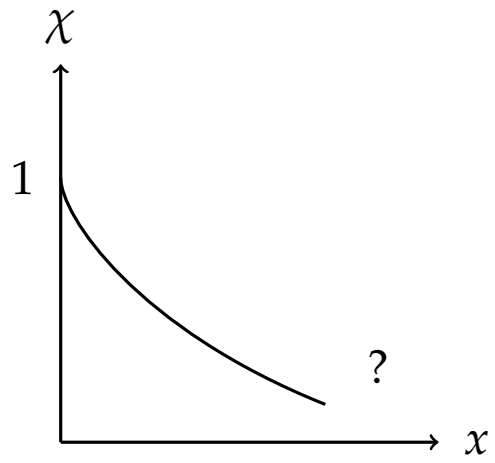
حسب المعادلة (20.4) بما أن$\chi(x) > 0$ فإن $\chi''(x) > 0$
$\forall x \in [0, x_0[$

$$\chi'(x) = \chi'(0) + \int_0^x \chi''(x')dx' \qquad (22.4)$$

بما أن $\chi''(x')$ أكبر تماما من الصفر وχ' لا تغير إشارتها في المجال $[0, x_0[$ وتزداد بدلالة x إذن $\chi(x)$ هي دالة رتيبة تتناقص إبتداء من 1 عند $x = 0$
حتى نقطة الرجوع x_0

- **عندما تكون** $\chi'(0) < 0$

تحدد χ_0 من خلال مساواة التكامل على كثافة الجسم المنفرد من المبدأ إلى نقطة الرجوع بالعدد الكلي للإلكترونات N:



شكل 3.4: نهاية $\chi(x)$ لما $x \longrightarrow \infty$

$$4\pi \int_0^{r_0} \rho(r) r^2 dr = N \tag{23.4}$$

والذي يمكن كتابته بدلالة χ وx كالتالي :

$$Z \int_0^{x_0} \chi^{3/2}(x) \sqrt{x} dx = N \tag{24.4}$$

ثم نعوض بمعادلة توماس فيرمي كالتالي :

$$N = Z \int_0^{x_0} x\chi'' dx = Z\{x\chi'|_0^{x0} - \int_0^{x_0} \chi' dx\} \tag{25.4}$$

$$= Z\left[x_0\chi'(x_0) - 0 - \{\chi(x_0) - \chi(0)\}\right] \tag{26.4}$$

$$= Z\left[x_0\chi'(x_0) + 1\right] \tag{27.4}$$

إذن

$$x_0\chi'(x_0) = \frac{N - Z}{Z} \tag{28.4}$$

بما أن $\chi' < 0$ لأن $\chi(x)$ هي دالة رتيبة متناقصة فإن الطرف الأيمن للمعادلة (28.4) لا يمكن أن يكون موجبا $N > Z$ أي أن طريقة توماس فيرمي لا تصف الأيونات السالبة

عندما تكون $N = Z, x_0 \chi'(x_0) \Longrightarrow \chi'(x_0) = 0$ **(الذرات المتعادلة) فإن:**

أي أن χ' تنعدم عند نفس النقطة التي تنعدم عندها χ وهي لا تحقق عند قيمة منتهية x_0 أي أن :

$$\lim_{x \to \infty} \chi'(x) = 0 \qquad (29.4)$$

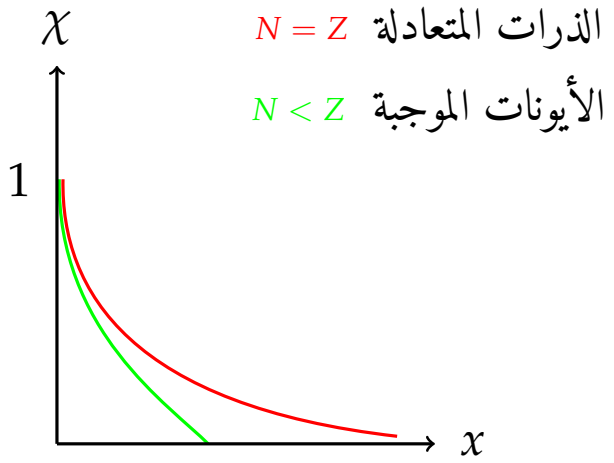
وطالما أن نقطة الرجوع x_0 أصبحت تتواجد في اللا نهاية فإن $E_0 = 0$ وبالتالي:

$$V(r) = -T(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi_{neutral}(r) \qquad (30.4)$$

أي أن كمون كولومب محجوب بالدالة $\chi(r)_{neutral}$ وهي دالة كونية لكل الذرات

لتحديد $\chi(x)$**:**

عند الشروط الحدية $\chi(0) = 1$ وكذالك $\chi'(0) = B < 0$ ويمكن حساب $\chi(x)$ من أجل $x > 0$.
إذا لم تتقاطع $\chi(x)$ مع المحور x فإن الكثافة لا يمكن نظمها بN والحل غير مقبول فيزيائيا من أجل $B = -1.608$ نجد $x_0 \simeq 2.9$ وكذالك $(N - Z)/Z = -1/2$ الأيونات الموجبة حيث نصف الإلكترونات فقدت.



شكل 4.4: تقطع χ المحور x في حالة الأيونات الموجبة وتقطع ذات المحور عند $x = \infty$ في حالة الذرات المتعادلة

1.2.4 إيجابيات نظرية توماس فيرمي :

كونية , أنيقة ,(تقريبا تحليليا) , أحسن كلما زاد عدد الإلكترونات في النظام , مظبوطة من أجل $Z \to \infty$ أي أستعمال تابع الكثافة ،ميكانيك الكم بدون دوال الموجة

2.2.4 سلبيات توماس فيرمي :

لا يوجد تفاصيل شد أفعال الطبقات ,سلوك خاطئ لما $r \to \infty$ للكثافة الإلكترونية والكمون , إلكترونات التكافؤ مرتبطة إرتباطا ضعيفا لا إرتباط بالجزيئات

لكن نظرية توما س-فيرمي معادلتها سهلة للحل أي يمكن حلها تقريبا تحليليا ، تصبح جيدة كلما زاد عدد الإلكترونات في النظام ، وتعطي قيمة مضبوطة من أجل $-Z \to \infty$ بسبب عدم إستعمال توابع الموجة . ميكانيك الكم بدون دوال موجة الكثافة ،نظرية توماس فيرمي تستخدم معادلة واحدة لكل الإلكترونات ومن سلبيات هذه النظرية أنها لا توصف الأيونات السالبة وتعتبر تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات ، لا يأخذ بعين الأعتبار إرتباط الإلكترونات ، لأن إلكترونات التكافؤ مرتبطة أرتباطا ضعيفا لا إرتباط بالجزيئات . لا يوجد تفاصيل شد أفعال الطبقات ،سلوك خاطئ لما $r \to \infty$ للكثافة الإلكترونية والكمون .

كما أجريت بعض التصحيحات أي التحسينات لهذه النظرية من بينها : تصحيح التدرج $\int d^3r|\vec{\nabla}\sqrt{\rho(\vec{r})}|^2$ ~وحد التبادل $\int d^3r\rho^{4/3}(\vec{r})$

3.4 نظرية تابعي الكثافة

أخذت الDFT أساسا من نموذج أكتشف من طرف طوماس فيرمي (1998) حيث أنه هو الأول الذي عالج التفاعل الإلكتروني والطاقة الحركية، وأفترض على أن الكثافة الإلكترونية هي عبارة على غاز متجانس . أي أنها طريقة تستعمل في الحسابات البنيوية الحديثة في الفيزياء الكيمياء ,... إلخ). منحت جائزة نوبل في الكيمياء من طرف Walter Kohn و John A.Pople [4,3] بحيث تهدف هذه الطريقة من إيجاد الحالة الأساسية إنطلاقا من البحث عن القيمة الدنيا للطاقة وذلك من أجل حل معادلة شرودينغر الغير متعلقة بالزمن لN جسيم كالتالي :

$$\hat{H}\psi = E_0\psi \qquad (31.4)$$

مع أن المؤثر الهاملتون يمثل كالتالي :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} \tag{32.4}$$

حيث يمثل

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i}$$

مؤثر الطاقة الحركية

$$\hat{W} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j<i}^{N} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

مؤثر طاقة التفاعل بين الإلكترونات

$$\hat{V} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{Ze^2}{r_i}$$

مؤثر طاقة الكمون

أي أننا نبحث على الحالة الأساسية من خلال تغاير الكثافة الكلية $\rho(\vec{r})$ فقط ،إذا كان ممكنا هذا فهو سيبسط مسألة الحالة الأساسية لأن وسائط فضاء الكثافة أقل بكثير منها بالنسبة لدالة الموجة لـN جسيم التي بعدها من رتبة e^N , مع العلم إن العمل بـDFT يتطلب أن يكون هناك تطبيق وحيد بين دالة موجة الحالة الأساسية والكثافة $\psi \to \rho(\vec{r})$ مع العلم أن :

$$V \Longrightarrow \psi \Longrightarrow \rho(\vec{r}) \tag{33.4}$$

لكن ينبغي التحقق أن $\rho(\vec{r}) \Longrightarrow \psi$ وهو ما سنراه لاحقا , حيث نكتب :

(34.4)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \left[\sum_{m_{s1}....m_{sN}} \int d^3r_1,,\ldots,d^3r_{i-1},\ldots,d^3r_{i+1} |\Psi(\vec{r}_1 m_{s1}, \vec{r}_2 m_{s2},\ldots,\vec{r}_N m_{sN})|^2_{\vec{r}_i=\vec{r}} \right]$$

تسمى $\rho(\vec{r})$ بكثافة جسيم لأن $\rho(r)/N$ تشير لأحتمال تواجد أي جسيم عند الموضع $\vec{r}$ (بغض النظر عن اللف) فإذا كانت ψ لا متناظرة (أو متناظرة في حا لة البوزونا ت) فإن كل قيمة لـi في الجمع تعطي نفس المساهمة ومنه :

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{ms} \int d^3r_1,,\ldots,,\ldots,d^3r_N |\Psi(\vec{r}_1 m_{s1}, \vec{r}_2 m_{s_2},\ldots,r_N m_{sN})|^2 \tag{35.4}$$

$\rho(\vec{r})$ دوما ثلاثية الأبعاد وليس $3N$ بعد مثل دالة الموجة (بإهمال درجات حرية اللف) وبالتالي تصبح أبعاد المسألة لا تتناسب مع e^N .

4.4 نظرية هونبرغ وكوهن

تعتمد نظرية الكثافة الوضيفية DFT على النظريتين المطروحتين من طرف هونبرغ -وكون.لتكن Ψ دالة حالة ل N جسيم بحيث المعادلة (35.4) تعرف صورة ،يجب أن نعرف أن$\rho[\Psi(\vec{r})]$.

الصورة الأولى: توضح أن كل المعلومات الموجودة في Ψ يجب أن تكون في ρ

$$D : \{\Psi\} \mapsto \{\rho\} \tag{36.4}$$

حيث ρ كثافة جسيم واحد، وΨ دالة حالة لN جسيم .
نكتب معادلة شرودينغر كالتالي :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{37.4}$$

والهاملتون يمثل:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} \tag{38.4}$$

يمثل مؤثر الطاقة الحركية كالتالي :

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\vec{P}}_i^2}{2m} \tag{39.4}$$

ويمثل مؤثر كمون جسيمين كالتالي :

$$\hat{W} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j<i} w(|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j|) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j<i} \frac{e^2}{|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j|} \tag{40.4}$$

بحيث يمثلان المقداران السابقين مقدارين كونيين .
يمثل الكمون الخا رجي كالتالي:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} v(\hat{\vec{r}}_i) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{Ze^2}{\hat{r}_i} \tag{41.4}$$

بحيث يختلف حسب النظام(ذرات , جزيئات ,مواد صلبة ,....).
نعرف صورة ثانية :

$$C : \{V\} \mapsto \{\Psi\} \tag{42.4}$$

ننتقل من V إلى Ψ بواسطة معادلة شرودينغر لأن Ψ تحتوي كل المعلومات ،وVتحدد النظام.
نعرف صورة أخيرة :

$$CD : \{V\} \mapsto \{\rho\} \tag{43.4}$$

حيث يعتبر هذاتطبيق وحيد.إذا كان التطبيق الأول والثاني وحيد فإن كل هذه المعلومات المحتواة في Ψ موجودة حتما في ρ.
أي أن ρ تحدد V فقط وكذالك V يحدد Hلأن Tو W مقداران كونيين (لهما نفس الشكل لأي نوع من الجسيمات)وH يحدد معادلة لشرودينغر لΨ ،إذن Ψ تحوي أساسا كل المعلومات . نريد إثبات هذا بالبرهان

5.4 البرهان

1.5.4 الخطوة الأولى

نبرهن أن V مختلف يؤدي لΨ مختلف.يعني نضيف أكثر من ثابت للكمون أي :

$$V' = V + const \tag{44.4}$$

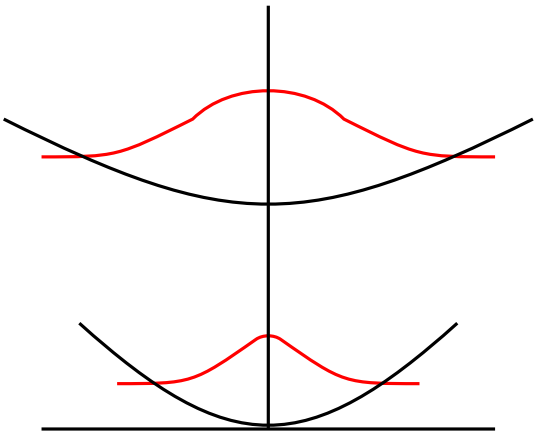
حيث أن

$$v \neq v' + const \tag{45.4}$$

بإستخدام معادلة شرودينغر كالتالي :

$$(\hat{T} + \hat{W} + \hat{V})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{46.4}$$

وعليه



شكل 5.4: مخطط يوضح إختلاف لتابع الموجةيؤدي لإختلاف في الكمون

$$(\hat{T}+\hat{W}+\hat{V}')|\Psi\rangle = E'|\Psi'\rangle \qquad (47.4)$$

ماذا حول توليد الحالة الأساسية
سنثبت ذلك بالبرهان بالخلف :

نفترض أن $\Psi = \Psi'$ أي

$$(\hat{V}-\hat{V}')|\Psi\rangle = (E-E')|\Psi\rangle \qquad (48.4)$$

بالقسمة على نظم دالة الموجة فنجد أن :

$$[V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\ldots,\vec{r}_N)] = E-E' = const \qquad (49.4)$$

$$\Rightarrow v(\vec{r})-v'(\vec{r}) = const \qquad (50.4)$$

لأن $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N)$ لا يمكن أن تنعدم في أي موضع ومنه

$$|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle \qquad (51.4)$$

2.5.4 الخطوة الثانية

البرهان أنΨ مختلف يؤدي لρ مختلف ،فنأخذ أن

$$|\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle \qquad (52.4)$$

حيث طاقة الحالة الأساسية تمثل:

$$E_0 = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle < \langle\psi'|\hat{H}|\Psi'\rangle \qquad (53.4)$$

وكذالك

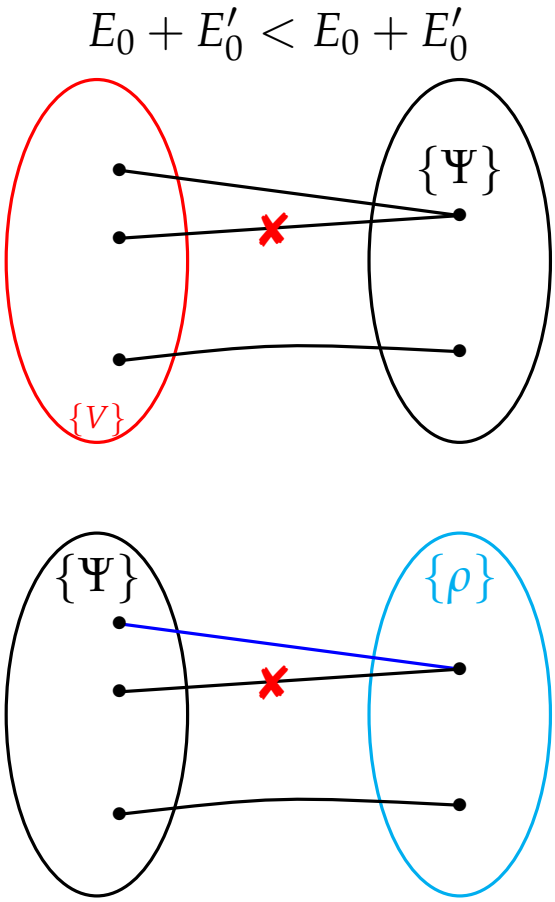
$$E_0' = \langle\Psi'|\hat{H}'|\Psi'\rangle < \langle\Psi|\hat{H}'|\Psi\rangle \qquad (54.4)$$

$$E_0 < \langle\Psi'|\hat{H}'-\hat{v}'+v|\Psi'\rangle = E_0+\int d^3r\rho'(\vec{r})\left[v(\vec{r})-v'(\vec{r})\right] \qquad (55.4)$$

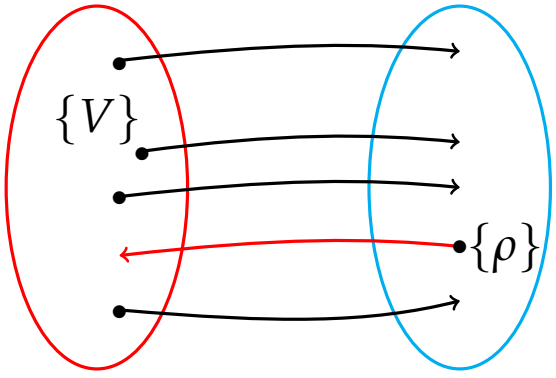
$$E_0' < \langle\Psi|\hat{H}-\hat{v}+\hat{v}|\Psi\rangle = E_0-\int d^3r\rho(\vec{r})\left[v'(\vec{r})-v(\vec{r})\right] \qquad (56.4)$$

نفرض أن $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$ ومنه يوجد تناقض

$$E_0 + E_0' < E_0 + E_0' \tag{57.4}$$



شكل 6.4: مخططين يوضحان على الترتيب تطبيق وحيد بين Ψ و V و Ψ وρ



شكل 7.4: مخطط يوضح هناك تطبيق تقابلي بين Ψ و ρ

نستنتج أنها لا تقابل كل كثافة كمون.
فنلخص النظريات الثلاث لهونبرغ -كوهن كالتالي :

- كل مشاهد هو تابعي لكثافة جسيم واحد $\rho(\vec{r})$:

$$O[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{O} | \Psi[\rho] \rangle \tag{58.4}$$

- أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية هو الذي يقلل من الطاقة وجميع الخصائص الأخرى المساوية لدالة الكثافة .

$$E_0 = min E_v[\rho] \tag{59.4}$$

$$\langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho]$$

- تعتمد على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي V_{ext} هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(\vec{r})$ بحيث:

$$E_v[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} | \Psi[\rho] \rangle \tag{60.4}$$

$$= F_{HF}[\rho] + \int d^3 r v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \tag{61.4}$$

بحيث

$$F_{HF}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[\rho] \rangle \tag{62.4}$$

حيث يمثلان مقداران كونيان بحيث توجد آلية تسمح بحساب المشاهدات

6.4 نظرية كوهن- شام

لقد عرفنا أن كثافة الحالة الأساسية لجسيم واحد تحوي كل المعلومات حول النظام ,لكن ليس جليا لحد الآن كيفية حسابها . لتعطي طريقة كوهن -شام مخططا عمليا لحساب كثافة الحالة الأساسية لجسيم واحد , طاقة الحالة الأساسية ... إلخ نعتبر نظام جسيات غير تفاعلة (نظام كوهن -شام) الذي له نفس كثافة الحالة لجسيم واحد للنظام المتفاعل :

$$\rho_{ks}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \tag{63.4}$$

$$\hat{H}_{ks} = \hat{T}_{ks} + \hat{V}_{ks} \tag{64.4}$$

حيث

$$\hat{V}_{ks} = \sum_{i=1}^{N} v_{ks}(\hat{\vec{r}}_i), \hat{W}_{ks} = 0 \tag{65.4}$$

نفرض فيما يلي أن هذا ممكنا ،لقد عرفنا مما سبق أن معادلة شرودينغر لNجسيم تنقسم لN معادلة لجسيم واحد لما $W = 0$ وبالتالي نجد أن:

$$(-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + v_{ks}(\vec{r}))\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \tag{66.4}$$

حيث

$$\rho_{ks}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}) \tag{67.4}$$

حيث تمثل طاقة كوهن -شام كالتالي :

$$E_{ks} = T_{ks}[\rho] + \int d^3r v_{ks}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \tag{68.4}$$

مع العلم أن:

$$T_{ks}[\rho] = -\sum_{i=1}^{N}\int d^3r\varphi_i^*(\vec{r})\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_i(\vec{r}) \tag{69.4}$$

لاحظ أن الكمون $v_{ks}(\vec{r})$ هو محلي لكل الجسيمات ks وهذا يختلف تماما عن هارتري فوك مما يجعل الحساب العددي بهذه الطريقة أكثر فعالية ودقة لأننا كذالك لم نعتبر أي تقريب لحد الآن .
لتحديد $v_{ks}(\vec{r})$ الذي يوافق $\rho_{ks} = \rho(\vec{r})$ نقسم $E_v[\rho]$ كالتالي :

$$E_v[\rho] = \int d^3r v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + T_{ks}[\rho] + \frac{1}{2}\int d^3r\int d^3r' w(\vec{r},\vec{r}')\rho(\vec{r}') + E_x[\rho] \tag{70.4}$$

حيث تمثل $E_x[\rho]$ تابعي طاقة التبادل -الترابط (أضيفت لتعويض الخطأ)

$$= F_{HF}[\rho] + \int d^3r v(\vec{r})\rho(\vec{r}) \tag{71.4}$$

بحيث

$$w(\vec{r},\vec{r}') = \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \tag{72.4}$$

نقوم الآن بالبحث عن القيمة الدنيا للتابع $E_v[\rho]$:

$$\delta E_v[\rho] = E_v[\rho + \delta\rho] - E_v[\rho] = 0 \tag{73.4}$$

$$= \delta T_{ks}[\rho] + \int d^3r v(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}) + \int d^3r + \int d^3r' \delta\rho(\vec{r}) w(\vec{r} - \vec{r}')\rho(\vec{r}) + \delta E_{xc}[\rho] \tag{74.4}$$

حيث أن

$$\delta E_{xc}[\rho] = \int d^3r \delta\rho(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})} \tag{75.4}$$

نعرف كمون التبادل والترابط كالتالي :

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \tag{76.4}$$

ومنه نجد أن :

$$\delta T_{ks} + \int d^3r \{v(\vec{r}) + v_{xc}[\rho(\vec{r})]\} + v_H[\rho(\vec{r})]\} = 0 \tag{77.4}$$

حيث أدخلنا كمون هارتري :

$$v_H[\rho(\vec{r})] = \int d^3r' w(\vec{r} - \vec{r}')\rho(\vec{r}') \tag{78.4}$$

بقى أن نحسب δT_{ks} لذالك نعوض بمعادلة كوهن -شام لنجد أن:

$$T_{ks} = \sum_{i=1}^{N} \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2)\varphi_i(\vec{r}) \tag{79.4}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) [\epsilon_i - v_{ks}(\vec{r})] \varphi_i(\vec{r}) \tag{80.4}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \int d^3r |\varphi_i(\vec{r})|^2 - \int d^3r v_{ks}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \tag{81.4}$$

ثم نغاير نجد :

$$\delta T_{ks} = -\int d^3r v_{ks}(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}) \tag{82.4}$$

وعليه

$$\int d^3r\delta\rho(\vec{r})\{-v_{ks}(\vec{r})+v(\vec{r}+v_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right]+v_H\left[\rho(\vec{r})\right]\}=0 \qquad (83.4)$$

ومنه نتحصل على عبارة الكمون v_{ks} في معادلة كوهن -شام:

$$v_{ks}(\vec{r})=v(\vec{r})+v_H\left[\rho(\vec{r})\right]+v_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad (84.4)$$

بقى معرفة عبارة الكمون v_{ks} و(الطاقةE_{xc} وهي مقدار كوني له تقريبات جيدة على سبيل المثال من أجل تفاعل كولوم :

$$w(\vec{r}-\vec{r}')=\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \qquad (85.4)$$

1.6.4 التطبيق

بهدف تطبيق نظرية تابع الكثافة على ذرة الهيدروجين حيث يمثل طاقة تابع الكثافة لنظرية طوماس فيرمي الذي يتكون من طاقة حركية

$T\left[\rho(\vec{r})\right]$ وحد هارتري $J\left[\rho(\vec{r})\right]$ وطاقة الكمون الخارجي $V\left[\rho(\vec{r})\right]$ حيث تمثل الطاقة الكلية كالتالي :

$$E\left[\rho(\vec{r})\right]=T\left[\rho(\vec{r})\right]+J\left[\rho(\vec{r})\right]+V\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad (86.4)$$

من أجل معرفة خصائص ال DFT نطبقهاعلى ذرة الهيدروجين على الرغم من هذه الأخيرة تطبق على الذرات المتعددة الإلكترونات ونقوم بالمقارنة مع حساب متوسط الطاقة الحركية ومتوسط الكمون الخارجي ومتوسط تفاعل طاقة إلكترون -إلكترون بتابع موجة ذرة الهيدروجين كالتالي :

حيث يمثل تابع الموجة و كذالك تابع الكثافة الإلكترونية لذرة الهيدروجين في الحالة الأساسية على الترتيب كالتالي :

$$\varphi(\vec{r})=\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}e^{-ra_0} \qquad (87.4)$$

$$\rho(\vec{r})=\frac{1}{\pi a_0^3}e^{(-2r/a_0)} \qquad (88.4)$$

نقوم الآن بحساب متوسط الطاقة الحركيةأي القيمة المضبوطة بإستعمال تابع الموجة لذرة الهيدروجين في الحالة الأساسية كالتالي :

2.6.4 حساب الطاقة الحركية

حيث يمثل مؤثر الطاقة الحركية كالتالي :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 \tag{89.4}$$

بما أن اللابلاسيان لمؤثر الطاقة الحركية لذرة الهيدروجين يتعلق ب r أي لا تتعلق بالزوايا θ,ϕ لأننا في الحالة الأساسية $n=1$ ومنه

$$\bar{T} = \langle\varphi(\vec{r})|\hat{T}|\varphi(\vec{r})\rangle \tag{90.4}$$

أي

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3r\varphi^*(\vec{r})\nabla_r^2\varphi(\vec{r}) \tag{91.4}$$

فتساوي متوسط الطاقةالحركية لذرة الهيدروجين 1Ry وبالمقابل نقوم بحساب متوسط الطاقة الحركية المضبوطة لذرة الهيدروجين بنظرية طوماس فيرمي بإستعمال تابع الكثافة الإلكترونية كالتالي :

$$T\left[\rho(\vec{r})\right] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2}{10m}\int d^3r\rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) \tag{92.4}$$

ومنه

$$= \langle\rho(\vec{r})|\hat{T}\left[\rho(\vec{r})\right]|\rho(\vec{r})\rangle \tag{93.4}$$

$$= 0.578\text{Ry}$$

فتقدر القيمة كالتالي: 0.578Ry

3.6.4 حساب طاقة الكمون الخارجي

• أولا نبدأ بحساب متوسط الطاقة الحركية بإستعمال تابع الموجة :

$$\bar{V} = \langle\varphi(\vec{r})|V|\varphi(\vec{r})\rangle \tag{94.4}$$

أي

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\pi a_0^3}\int d^3r\frac{\varphi^*(\vec{r})\varphi((\vec{r})}{r}$$

ومنه

$$= -2\text{Ry}$$

• ثانيا نقوم بحساب متوسط الكمون الخارجي بإستعمال الكثافة الإلكترونية

$$V_{ex}(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int d^3r\frac{\rho(\vec{(r)})}{r} \qquad (95.4)$$

ومنه

$$= -2\text{Ry}$$

4.6.4 حساب طاقة تفاعل إلكترون -إلكترون

• أولا نبدأ بحساب طاقة تفاعل إلكترون إلكترون بإستعمال تابع الموجة :

بماأن ذرة الهيدروجين تحتوي على إلكترون واحد فإن طاقة تفاعل إلكترون إلكترون تساوي الصفر

• ثانيا نبدأ بحساب طاقة تفاعل إلكترون إلكترون :
حيث أنها تمثل

$$J\left[\rho(\vec{r})\right] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\int d^3r\int d^3r\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'} \qquad (96.4)$$

حيث

$$J\left[\rho(\vec{r})\right] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\int d^3r\int d^3r\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \qquad (97.4)$$

$$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\int d^3r\int d^3r\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} = 32\pi^2\int_0^\infty d^3r\rho(r)\int_0^r d^3r^{2'}\rho(r') \qquad (98.4)$$

$$= \frac{5}{8}\text{Ry}$$

7.4 حساب طاقة التبادل والترابط

1.7.4 بالنسبة لطاقة بإستعمال تابع الموجة

• حيث تمثل الطاقة الكلية لذرة الهيدروجين في الحالة الأساسية كالتالي :

$$E_{exact} = T + V = -2\text{Ry} + 1\text{Ry} = -\text{Ry} \qquad (99.4)$$

ومنه طاقة ذرة الهيدروجين المضبوطة للحالة الأساسية تساوي $-13.6\ \text{eV}$

- الآن سنقوم بحساب الطاقة الكلية بنظرية طوماس فيرمي لذرة الهيدروجين كالتالي

$$E_{DFT} = J\left[\rho(\vec{r})\right] + V\left[\rho(\vec{r}\right] + T\left[\rho(\vec{r}\right] \qquad (100.4)$$

$$E_{DFT} = -0.788\text{Ry} \qquad (101.4)$$

حيث أن هذه القيمة لا تساوي القيمة المضبوطة عند حل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين بدون إستعمال تقريب بما أن كوم - شام لا حظ أن الكمون هو محلي لكل الجسيمات كوم -شام وهذا يختلف تماما عن هارتري فوك مما يجعل الحساب العددي بهذه الطريقة أكثر فعالية ودقة لأننا كذالك لم نعتبر أي تقريب لحد الآن .
فلتحديد كمون كوم شام الذي يوافق نظام جسيمات غير متفاعلة الذي له نفس كثافة الحالة لجسيم واحد للنظام المتفاعل فقسم الطاقة الكلية في الحالة الأساسية كالتالي :

$$E_{exact} = J\left[\rho(\vec{r})\right] + V\left[\rho(\vec{r}\right] + T\left[\rho(\vec{r}\right] + E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad (102.4)$$

حيث أضيف الحد الأخير لتعويض الخطأ .الناتج من من تعويض الطاقة الحركية تاع كوم شام .
فيمثل هذا المقدار على الشكل التالي :

$$E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] = E_{exact} - J\left[\rho(\vec{r})\right] - V\left[\rho(\vec{r}\right] - T\left[\rho(\vec{r}\right] \qquad (103.4)$$

بالتعويض سنجد كالتالي :

$$= 1 - 2 - 0.578 - 0.625 + 2 \qquad (104.4)$$

ومنه

$$= -0.205\text{Ry} \qquad (105.4)$$

في الأخير نستنتج أن DFT سيئة عند تطبيقها على ذرة الهيدروجين بسبب أن DFT تطبق على الذرات العديدة الإلكترونات إلا في هذه الحالة طبقت على ذرة أحادية الإلكترون

نقوم الآن بحساب متوسط الطاقة الحركيةأي القيمة المضبوطة بإستعمال تابع الموجة لذرة الهيدروجين في الحالة الأساسية كالتالي :

الطاقة	المضبوطة	بإستعمال تقريب تابع الكثافة
الطاقة الحركية	$1R_y$	$0.578R_y$
الطاقة الكامنة	$-2R_y$	$-2R_y$
طاقة تفاعل إلكترون إلكترون	0	$\frac{5}{8}R_y$

جدول 1.4: جدول يوضح طاقة ذرة الهيدروجين الأساسية المظبوطة و بإستعمال تابع الكثافة

جدول يوضح طاقة ذرة الهيدروجين الأساسية بإستعمال نابع الكثافة والقيمة المضبوطة، حيث يوجد فرق بين طاقات ذرة الهيدروجين بقيم مضبوطة وبإستعمال تابع الكثافة، إلا في حالة واحدة آلا وهي الطاقة الكامنة، وأيضا طاقة التفاعل الإلكترون - الإلكترون فهي معدومة.

المراجع

[1] Thomas. L.H, The calculation of atomic fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23, pp 542-548, (1927)

[2] Fermi. E, Z. Physik, Springer-Verlag, (1928).

[3] Kohn. W, et al, self-consistent Equations Includnding Exchange and correlation effects, Phy.Rev.140,A1133.(1965).

[4] Hohenberg. P et al,Inhomergeneeres Electron Gas ,Phys.Rev.136,B864 (1964).

[5] Zoheir. A, Mémoire de Master, textitEtude des propriétes structurales, électriques et magnétiques du compose $LiNaO_3$", (2018)

[6] العمري.و، مذكرة ماستر أكاديمي، "دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب منريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة", 2018

[7] بوغرارة. ص، مذكرة ماستر أكاديمي، "دراسة الخصائص الخصاصئص البنيوية والإلكترونية للهدريد $TiFeH$ ", 2015

[8] بري. س، مذكرة دوكتوراه، "مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ $X_2GdIn(X = Au, Ag, Cu)$"، 2013

الخاتمة

تمت وبحمد لله هذه المذكرة التي هي بعنوان دراسة ذرة الهيدروجين بإستعمال تابعي الكثافة، حيث عرفنا ماينتج عن هذه الذرة بتطبيق تابعي الكثافة على ذرة الهيدروجين وكذالك بدون إستعمال أي تقريب ومقارنة النتائج المتحصل عليها.

فعندما طبقنا نظرية تابعي الكثافة على ذرة الهيدروجين أي بإستعمال الكثافة الإلكترونية فكانت النتائج مختلفة عن تطبيق تابع الموجة بسبب نظرية تابعي الكثافة صالحة للذرات المتعددة الإلكترونات فعند تطبيقها على ذرة أحادية الإلكترون ،فكانت النتيجة بالنسبة للطاقة الحركية مختلفة وعند تطبيق DFT على طاقة تفاعل إلكترون -إلكترون فكانت معدومة وعند تطبيقها على حد طاقة الكمون نجدها متساوية .

فمهدنا للموضوع بدراسة عموميات لأجل إستعمالها في فصول لاحقة بحيث تعرفنا على التابعي وخصائصه وتعرفنا على أنجع طريقة تقريب وهي طريقة التغاير .

وأيضا قمنا بحل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين بدون إستعمال أي تقريب من أجل إيجاد عبارة الطاقة ومقارنتها .

وكذالك قمنا بحل معادلة شرودينغرللذرات المتعددة الإلكترونات ،إلا أن هذه الأخيرة بها حد مستعصي الحل في الهاملتون يمثل حد التفاعل بين الإلكترونات لذا نستعمل تقريبات على حسب زيادة عدد الإلكترونات إلى أن نصل إلى نموذج طوماس فيرمي الذي جاء بفكرة الكثافة وعدم إستعمال تابع الموجة لأجل تبسيط النظام لأن وسائط فضاء الكثافة أقل بكثير منها بالنسبة لدالة الموجة لـN جسيم فتعتبر طريقة طوماس فيرمي طريقة تابع الكثافة ، حيث يمكن التعبير عن الطاقة الحركية كتابع للكثافة حيث أن العمل بـDFT يتطلب أن يكون هناك تطبيق وحيد بين دالة الموجة الحالة الأساسية والكثافة . لذا تهدف هذه الطريقة بحل معادلة شرودينغر للجسيمات العديدة بإستعمال حل معادلة شرودينغر غير متعلقة بالزمن لـN جسيم لأجل إيجاد خصائص النضام إلا أن بها حد طاقة تفاعل تبادل الذي يتعلق بالكمون .

إن هذه النتائج التي توصلنا إليها تفتح مسارات أخرى في هذه النضرية قصد معرفة حد طاقة تفاعل التبادل .

الملحق A

في هذا الملحق سوف نتطرق للحسابات التالية:

- **تحديد مؤثر الدفع الخطي القطري** $\hat{p_r}$:

$$p_r = \frac{\vec{r}.\vec{p}}{r} \Leftrightarrow p_r^2 = (\frac{\vec{r}.\vec{p}}{r})^2 \tag{106.4}$$

$$p_r = \frac{1}{2}\left[\frac{\vec{r}}{r}.\vec{p} + \vec{p}.\frac{\vec{r}}{r}\right] \tag{107.4}$$

$$\vec{p}.\frac{\vec{r}}{r} = \left[\vec{p}.\frac{\vec{r}}{r}\right] + \frac{\vec{r}}{r}.\vec{p} = -i\hbar(\vec{\nabla}.\frac{\vec{r}}{r}) + \frac{\vec{r}}{r}.\vec{p} \tag{108.4}$$

$$p_r = \frac{\vec{r}}{r}.\vec{p} - \frac{i\hbar}{2}(\vec{\nabla}.\frac{\vec{r}}{r}) \tag{109.4}$$

$$= -i\hbar\left[\frac{\vec{r}}{r}.\vec{\nabla} + \frac{1}{2}(\vec{\nabla}.\frac{\vec{r}}{r})\right] \tag{110.4}$$

$$(\nabla.\frac{\vec{r}}{r}) = \frac{\partial}{\partial x}\frac{x}{r} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{y}{r} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{z}{r} \tag{111.4}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x}\frac{x}{r} = \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} \tag{112.4}$$

وبالمثل بالمنسبة لy وz

$$= \frac{\partial}{\partial y}\frac{y}{r} = \frac{1}{r} - \frac{y^2}{r^3} \tag{113.4}$$

$$= \frac{\partial}{\partial z}\frac{z}{r} = \frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \tag{114.4}$$

$$(\vec{\nabla}.\frac{\vec{r}}{r}) = \frac{3}{r} - \frac{x^2+y^2+z^2}{r^3} = \frac{2}{r} \qquad (115.4)$$

إذن

$$p_r = -i\hbar(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}) = -i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r \qquad (116.4)$$

- **ايجاد مؤثر لابلاس ∇^2 بدلالة الاحداثيات الكروية في ثلاث أبعاد**

كل ما علينا فعله هو إيجاد المشتقات الثانية بالنسبة ل (x,y,z) بدلالة (r,θ,ϕ) وذلك بعد حساب المشتقات الأولى $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ والثانية $(\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2})$ كمايلي :

$$\begin{aligned} x &= r\sin(\theta)\cos(\phi), \quad r = \sqrt{(x^2+y^2+z^2)} \\ y &= r\sin(\theta)\sin(\phi), \quad \theta = \arccos\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \\ z &= r\cos(\theta), \quad \phi = \arctan(\frac{y}{x}). \end{aligned} \qquad (117.4)$$

نستعمل المعادلة (117.4) لحساب الجملة التالية:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi} \\ \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \phi} \\ \\ \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases}$$

بعد الحساب نحصل على الجمل التالية :

$$\begin{cases} \frac{\partial r}{\partial x} = sin\theta cos\phi \\ \\ \frac{\partial r}{\partial y} = sin\theta sin\phi \\ \\ \frac{\partial r}{\partial z} = cos\theta \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{1}{r}sin\theta cos\phi \\ \frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{1}{r}sin\theta sin\phi \\ \frac{\partial\theta}{\partial z} = -\frac{1}{r}cos\theta \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{-\sin\phi}{rsin\theta} \\ \frac{\partial\phi}{\partial y} = \frac{\cos\phi}{rsin\theta} \\ \frac{\partial\phi}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

ومنه

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{-\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\sin\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \end{cases}$$

بعد الإشتقاق للجملة أعلاه والجمع نحصل على مؤثر لابلاس في الأحداثيات الكروية التالي :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r^2\sin\theta} + \frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \qquad (118.4)$$

البرهان أن مؤثر التبديل $\hat{P}_{ij}$ يتبادل مع الهاملتوني

$$\hat{H}\psi(\ldots,i,\ldots,j,\ldots) = E\psi(\ldots,i,\ldots,j,\ldots) \quad (119.4)$$

$$\hat{H}\psi(\ldots,j,\ldots,i,\ldots) = E\psi(\ldots,j,\ldots,i,\ldots) \quad (120.4)$$

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}\psi(\ldots,i,\ldots,j,\ldots) = E\hat{P}_{ij}\psi(\ldots,i,\ldots,j,\ldots) \quad (121.4)$$

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}\hat{P}_{ij}^2\psi(\ldots,i,\ldots,j,\ldots) = E\psi(\ldots,j,\ldots,i,\ldots) \quad (122.4)$$

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}\hat{P}_{ij}\psi(\ldots,j,\ldots,i,\ldots) = \hat{H}\psi(\ldots,j,\ldots,i,\ldots) \quad (123.4)$$

$$\Longrightarrow \hat{P}_{ij}^2 H\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ij}\hat{H} \quad (124.4)$$

$$[\hat{H},\hat{P}_{ij}] = 0 \quad (125.4)$$

طاقة الكمون البرهان أن

$$\langle\psi|\hat{V}|\Psi\rangle = \rangle \int d^3r\sigma(\vec{r}\rho(\vec{r}) \quad (126.4)$$

حيث $\rho(\vec{r})$ تعرف بكثافة جسيم واحد

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle\Psi|\sum_{i=1}^{N}\delta(\hat{\vec{r}}-\hat{\vec{r}}|\Psi\right\rangle \quad (127.4)$$

أي أن

$$= \int d^3r\sigma(\vec{r}-\vec{r}_i)v(\vec{r}) = v(\vec{r}_i) \quad (128.4)$$

بهدف إدخال δ نجد :

$$= \Psi|\langle\sum_{i=1}^{N}v(\hat{\vec{r}}_i)|Psi\rangle \quad (129.4)$$

ننتقل من ترميز ديراك ونسقطها عاى الموضع بإدخال علاقة الأنغلاق نجد :

(130.4)

$$= \sum_{i=1}^{N}\sum_{m_{s1}}^{m_{sN}} = \int d^3r\int d^3r1.....\int d^3r_N\Psi^*(\vec{r}_1m_{s1},....,\vec{r}_1m_{s1})\Psi(\vec{r}_1m_{s1},....,\vec{r}_1m_{s1})v(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_i}$$

$$= \int d^3r\rho(\vec{r})v(r) \quad (131.4)$$

البرهان أن مجموع مدارات هارتري لا تساوي الطاقة الكلية

تمثل معادلة هارتري بالشكل التالي :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + V_k(\vec{r})\right]\varphi_k(\vec{r}) = \epsilon_k\varphi_k(\vec{r}) \qquad (132.4)$$

يمكن البرهان على أن :

$$\sum_{j=1}^{N}\epsilon_j \neq E \qquad (133.4)$$

أي أن مجموع طاقة المدارات لهارتري لا تساوي الطاقة الكلية أي أن من معادلة هارتري نضربها في $\varphi_k^*(\vec{r})$ ونكاملها كالتالي :

$$\epsilon_k = \int d^3r\varphi_k^*(\vec{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k}\right]\varphi_k(\vec{r}) + \int d^3r\varphi_k^*\sum_{j\neq k}\int d^3r\frac{e^2|\varphi_j(\vec{r'})|^2\varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \qquad (134.4)$$

وتمثل كذالك القيمة المتوسطة للطاقة كالتالي :

$$E = \langle\hat{H}\rangle = \sum_k\int d^3r\varphi_k^*(\vec{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k}\right]\varphi_k(\vec{r}) + \sum_{j\neq k}\int d^3r\int d^3r'\frac{e^2|\varphi_j(\vec{r'})|^2|\varphi_k(\vec{r'})|^2}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \qquad (135.4)$$

حيث أن

$$\sum_{j\neq k} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{i\neq j} \qquad (136.4)$$

حيث نقارن المعادلة (135.4) بالمعادلة التالية التي تمثل مجموع المدارات لهارتري كالتالي :

$$\sum_{k=1}^{N}\epsilon_k = \sum_{k=1}^{N}\int d^3r\varphi_k^*(\vec{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k}\right]\varphi_k(\vec{r}) + \int d^3r\varphi_k^*\sum_{j\neq k}\int d^3r\frac{e^2|\varphi_j(\vec{r'})|^2\varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \qquad (137.4)$$

أي أن متوسط الطاقة يمثل بإستعمال المعادلة (4.136) كالتالي :

$$E = \sum_k\int d^3r\varphi_k^*(\vec{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k}\right]\varphi_k(\vec{r}) + \frac{1}{2}\sum_k\sum_{j\neq k}\int d^3r\int d^3r'\frac{e^2|\varphi_j(\vec{r'})|^2|\varphi_k(\vec{r'})|^2}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \qquad (138.4)$$

وعليه أن مجموع طاقات المدارات لهارتري لا يساوي الطاقة الكلية