الباب الرابع

طرق التقريب في ميكانيكا الكم

Approximate Methods in Quantum Mechanics

طرق التقريب في ميكانيكا الكم
Approximate Methods in Quantum Mechanics

مقدمه :

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

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

وسوف ندرس من تلك الطرق :

(١) طريقة الإضطراب (Perturbation Method) سواء الغير معتمدة على الزمن أو المعتمدة على الزمن .

(٢) طريقة التغاير (Variational Method) .

أولاً : طريقة الإضطراب :

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

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

(٢) جزء يمثل الإضطراب الذي تسبب في تعقيد المسألة (U)

أي أن : $H = H^0 + U$

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

حيث λ بارامتر يمثل شدة عملية الإضطراب

$$\therefore \boxed{H = H^0 + \lambda H'}$$

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

<u>ولندرس الآن الحالات الآتية</u> :

طريقة الإضطراب

غير المعتمدة على الزمن
(Time –independent)

- الحالة المتحللة
(Degenerate case)
- الحالة غير المتحللة
(Non-degenerate case)

المعتمدة على الزمن
(Time –dependent)

[١] <u>طريقة الإضطراب غير المعتمدة على الزمن</u> :

(i) <u>الحالة غير المتحللة</u> :

معادلة شرودنجر في صورتها العامة :

$$H\psi_k = E_k \psi_k \qquad \text{\_\_\_\_\_\_}(1)$$

في حالة عدم حدوث إضطراب فإن تلك المعادلة تكون صورتها :

$$H^0 \psi_k^0 = E_k^0 \psi_k^0 \qquad \text{\_\_\_\_\_\_}(2)$$

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

$$(H^0 + \lambda H^1)\psi_k = E_k \psi_k \qquad \text{\_\_\_\_\_\_}(3)$$

وبكتابة ψ_k , E_k في صورة متسلسلة في قوى λ بالصورة :

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k^1 + \lambda^2 \; E_k^2 + \cdots \text{\_\_\_\_\_\_}(4)$$

$$\psi_k = \psi_k^0 + \lambda \psi_k^1 + \lambda^2 \psi_k^2 + \cdots \text{\_\_\_\_\_\_}(5)$$

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

بالتعويض من (5) ، (4) في (3) :

$$\therefore\ (H^0+\lambda H^1)(\psi_k^0+\lambda\psi_k^1+\lambda^2\psi_k^2+\cdots)$$
$$=(E_k^0+\lambda E_k^1+\lambda^2\ E_k^2+\cdots)(\psi_k^0+\lambda\psi_k^1+\cdots) \quad \_\_(6)$$

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

بمقارنة معاملات λ في طرفي (6) :

$$H^1\psi_k^0+H^0\psi_k^1=E_k^1\psi_k^0+E_k^0\psi_k^1$$
$$\therefore (H^0-E_k^0)\psi_k^1=(E_k^1-H')\psi_k^0 \qquad \_\_\_\_(7)$$

<u>ولحل هذه المعادلة</u> :

نكتب ψ_k^1 كمفكوك بدلالة المجموعة التامة للدوال الموجية غير المضطربة ψ_n^0 بالصورة :

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

فبالتعويض في (7) مع ملاحظة أن :

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

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

بالضرب في ψ_k^{0*} والتكامل على كل الفراغ :

$$\therefore\ \sum_n a_n E_n^0\int\psi_k^{0*}\psi_n^0 d\tau-E_k^0\sum_n a_n\int\psi_k^{0*}\psi_n^0 d\tau$$
$$=E_k^1\int\psi_k^{0*}\psi_k^0 d\tau-\int\psi_k^{0*}H^1\psi_k^0\,d\tau$$
$$\therefore \sum_n a_n E_n^0\delta_{kn}-E_k^0\sum_n a_n\,\delta_{kn}=E_k^1\delta_{kk}-H_{kk}^1$$

حيث

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

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

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

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

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

ولإيجاد المرتبة الأولى في التقريب للدالة الموجية :

بضرب (8) في ψ_s^{0*} والتكامل ، نحصل على :

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

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

حيث

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

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

$$\therefore a_s(E_k^0-E_s^0)=H_{sk}^1=\langle s|H^1|k\rangle$$

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

$$\int\psi_s^{0*}\psi_k^0 dt=\delta_{sk}=0\qquad[s\neq k]$$

الخاصية التعامدية لـ ψ^0

أو :

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

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

وهي العلاقة التي تعطينا المرتبة الأولى في التقريب للدالة الموجية .

<u>ولإيجاد المرتبة الثانية في التقريب للطاقة</u> (E_k^2) :

بمقارنة معاملات λ^2 في طرفي (6) :

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

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

ولحل هذه المعادلة :

نكتب ψ_k^2 , ψ_k^1 كدوال في المجموعة التامة للدوال ψ_k^0 بالصورة :

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

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

حيث:

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

وبالتعويض في (9) وإعتبار أن :

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

$$\therefore \sum_n b_n E_n^0\psi_n^0 - E_k^0\sum_n b_n\psi_n^0 = E_k^1\sum_n a_n\psi_n^0$$
$$-\sum_n a_n H^1\psi_n^0 + E_k^2\psi_k^0 \quad \_\_\_\_ (10)$$

وبالضرب في ψ_k^{0*} والتكامل على كل الفراغ :

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

ولكن :

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

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

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

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

ولإيجاد المرتبة الثانية في التقريب للدالة الموجية (ψ_k^2) :

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

$$\sum_n b_n E_n^0\,\delta_{sn}-E_k^0\sum_n b_n\,\delta_{sn}$$

$$=E_k^1\sum_n a_n\,\delta_{sn}-\sum_n a_n H_{sn}^1+E_k^2\,\delta_{sk}$$

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

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

وبالتعويض عن :

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

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

$$\therefore b_s=\frac{1}{E_s^0-E_k^0}\left[\frac{H_{sk}^1\ H_{kk}^1}{E_k^0-E_s^0}-\sum_n\frac{H_{nk}^1\ H_{sn}^1}{E_k^0-E_n^0}\right]$$

$$=\sum_{n\neq k}\frac{H_{nk}^1\,H_{sn}^1}{(E_k^0-E_n^0)(E_k^0-E_s^0)}-\frac{H_{sk}^1\,H_{kk}^1}{(E_k^0-E_s^0)^2}$$

وبذلك تصبح الدالة الموجية ψ_k^2 بالصورة :

$$\psi_k^2 = \sum_s b_s \psi_s^0$$

$$= b_k \psi_k^0 + \sum_{s \neq k} \left[\sum_{n \neq k} \frac{H_{nk}^1 H_{sn}^1}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_s^0)} - \frac{H_{sk}^1 H_{kk}^1}{(E_k^0 - E_s^0)^2} \right] \psi_s^0 \qquad \text{(IV)}$$

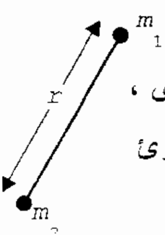
المعادلة (IV) تعطي التقريب الثاني للدالة الموجية ، حيث :

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

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

أمثلة محلولة :

مثال (١) : الدوار المتماسك (rigid rotator) :



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

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

μ تسمى بالكتلة المختزلة $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

الحل غير المضطرب (unperturbed solution) :

يمكن أعتبار هذه المسألة كمسألة جسيم واحد كتلتـه I يـدور حـول محـيط دائرة ، بحيث تكون درجة الحرية هي الزاوية ϕ (طول القوس مـن محـيط الدائرة هو $s = r\phi$) ، وبذلك فإن معادلة شرودنجر تصبح :

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

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

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

والحل العام لهذه المعادلة هو :

$$\psi^0=Ae^{i\alpha\phi}+Be^{-i\alpha\phi}=Ce^{\pm i\alpha\phi}=Ce^{im\phi}$$

حيث $m=0\,,\pm1\,,\pm2\,,\cdots\cdots \longleftarrow \alpha=m$

<u>ولإيجاد ثابت المعايرة C</u> :

نستخدم شرط المعايرة ، حيث :

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

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

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

وهي الدوال الذاتية للدوار المتماسك ، ولإيجاد القيم الذاتية للطاقة :

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

<u>الحل مع وجود إضطراب</u> :

الإضطراب هنا هو وجود الدوار المتماسك في مجال كهربي شدته ε فتكون طاقة الجهد للدوار في هذا المجال هي $U=-\mu\varepsilon\cos\phi$.

والمطلوب : حل هذه المسألة بإستخدام نظرية الإضطراب

معادلة شرودنجر هي : $H\psi = E\psi$

حيث الهاملتونيان

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

وتصبح معادلة شرودنجر :

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

التقريب الأول للطاقة : $E_m^1 = U_{mm} = \int \psi_m^{0*} U \psi_m^0 \, d\phi$

$$\therefore E_m^1 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-im\phi}(-\mu\varepsilon\cos\phi)\, e^{im\phi}\, d\phi$$

$$= \frac{-\mu\varepsilon}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos\phi \, d\phi = \frac{-\mu\varepsilon}{2\pi}[\sin\phi]_0^{2\pi} = 0$$

ولذلك نبحث عن التقريب الثاني للطاقة :

فمن العلاقة (III) :

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

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

$$U_{mn} = \int_0^{2\pi} \psi_m^{0*} U \psi_n^0 \, d\phi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-im\phi}(-\mu\varepsilon\cos\phi)e^{in\phi}\, d\phi$$

$$= \frac{-\mu\varepsilon}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\phi}\cos\phi \, d\phi$$

ولكن :

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

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

$$\therefore\ E_m^2 = \frac{\left|U_{m,m-1}\right|^2}{E_m^0 - E_{m-1}^0} + \frac{\left|U_{m,m+1}\right|^2}{E_m^0 - E_{m+1}^0}$$

$$= \left(\frac{-\mu\varepsilon}{2}\right)^2 \left[\frac{1}{\frac{m^2\hbar^2}{2I} - \frac{(m-1)^2\hbar^2}{2I}} + \frac{1}{\frac{m^2\hbar^2}{2I} - \frac{(m+1)^2\hbar^2}{2I}}\right]$$

$$= \frac{\mu^2\varepsilon^2}{4}\left[\frac{2I}{\hbar^2}\left(\frac{1}{m^2-(m-1)^2} + \frac{1}{m^2-(m+1)^2}\right)\right]$$

$$= \frac{\mu^2\varepsilon^2 I}{2\hbar^2}\left[\frac{1}{2m-1} + \frac{1}{-(2m+1)}\right]$$

$$= \frac{\mu^2\varepsilon^2 I}{2\hbar^2}\left[\frac{1}{2m-1} - \frac{1}{2m+1}\right] = \frac{\mu^2\varepsilon^2 I}{2\hbar^2}\left[\frac{2}{4m^2-1}\right]$$

$$= \frac{\mu^2\varepsilon^2 I}{\hbar^2(4m^2-1)}$$

وهو المطلوب .

<u>مثال (٢)</u> : <u>المتذبذب التوافقي المضطرب (Perturbed Harmonic Oscillator)</u>

سبق أن توصلنا إلى حل مسألة المتذبذب التوافقي البسيط (في الجـــزء الأول) حيث طاقة الجهد : $U = \frac{1}{2}mw^2x^2$ ، ووصلنا إلى حل معادلة شرودنجر (الغير مضطربة) بالصورة : $E_n^0 = (n+\frac{1}{2})\hbar w$

وكذلك إلى الدالة الموجية

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

حيث

$$\alpha = \sqrt{\frac{mw}{\hbar}} \text{ ، } N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \text{ ، } \eta = \alpha x$$

<u>والآن لدينا ٣ مسائل</u> :

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

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

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

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

<u>المسألة الأولى</u> : <u>تأثير شتارك للمتذبذب التوافقي</u> :

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

في هذه الحالة :

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

حيث U تمثل الإضطراب المضاف إلى H^0 .

ولحساب التغير في الطاقة الناتج عن هذا الإضطراب :

التقريب الأول :

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

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

حيث $\langle x\rangle = \int \psi_n^{0*} x \psi_n^0\, dx$ هـــي القيمـــة المتوقعـــة لـــ x للمتذبـــذب

ولحسابها : نعوض عن ψ_n^0 بدلالة دالة هيرميت H_n :

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

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

ولكن :

$$\eta H_n = n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1}$$

(من خواص دالة هيرميت)

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

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

ولكن :

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

(من خواص دالة هيرميت)

$$\therefore \langle x\rangle = 0 \qquad \therefore E_n^1 = -e\varepsilon \langle x\rangle = 0$$

ولهذا يجب أن نحسب التقريب الثاني في الطاقة E_n^2 :

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

ولكن : $U=-e\varepsilon x$

$$U_{nm}=\int\psi_n^{0*}(-e\varepsilon x)\psi_m^0\,dx=-e\varepsilon\int\psi_n^{0*}\,x\psi_m^0\,dx$$
$$=-e\varepsilon\langle n|x|m\rangle$$

ولحساب $\langle n|x|m\rangle$:

$$\langle n|x|m\rangle=N_n^2\int e^{-\eta^2}H_n\,xH_m\,dx$$
$$=\frac{N_n^2}{\alpha}\int e^{-\alpha^2x^2}H_n(mH_{m-1}+\frac{1}{2}H_{m+1})dx$$
$$=\frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi}}\left[m\int e^{-\alpha x^2}H_nH_{m-1}dx+\frac{1}{2}\int e^{-\alpha^2x^2}H_nH_{m+1}\,dx\right]$$

وبعد الإختصار نحصل على :

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

وفي حالة $m=n+1$:

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

وفي حالة $m=n+1$:

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

$$\therefore E_n^2 = \left(\frac{e\varepsilon}{\alpha}\right)^2 \left[\frac{\frac{n+1}{2}}{-\hbar w} + \frac{\frac{n}{2}}{\hbar w} \right]$$

$$= \frac{e^2 \varepsilon^2}{\alpha^2} \left[\frac{-(n+1)+n}{2\hbar w} \right]$$

$$= -\frac{e^2 \varepsilon^2}{2\hbar w \ \alpha^2} = -\frac{e^2 \varepsilon^2}{2\hbar w} \left(\frac{\hbar}{mw} \right)$$

$$= -\frac{e^2 \varepsilon^2}{2m w^2}$$

$$E_n^0 = (n+\tfrac{1}{2})\hbar w$$

$$E_{n+1}^0 = (n+\tfrac{3}{2})\hbar w$$

$$E_{n-1}^0 = (n-\tfrac{1}{2})\hbar w$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{mw}{\hbar}}$$

وهذا يعني أن الطاقة في الحالة $\psi_n(x)$ تقل بمقدار ثابــت هــو $(\frac{e^2 \varepsilon^2}{2mw^2})$ نتيجة تعرض المتذبذب لمجال كهربي شدته ε ثابتة .

[تأثير شتارك للمتذبذب التوافقي] .

<u>المسألة الثانية</u> :

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

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

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

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

<u>التقريب من الرتبة الأولى للطاقة</u> : E_n^1

$$E_n^1 = U_{nn} = \int \psi_n^{0*} U \psi_n^0 dx = \int \psi_n^{0*} (\alpha x^4) \psi_n^0 \, dx$$

$$= \frac{a N_n^2}{\alpha^5} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_n(\eta) (\alpha^4 x^4) H_n(\eta) d(\alpha x)$$

$$= \frac{a N_n^2}{\alpha^5} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \eta^4 H_n^2(\eta) d\eta$$

ولإيجاد هذا التكامل : نستخدم العلاقة التكرارية لدوال هيرميت :

$$\eta H_n = \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1} \qquad \_\_\_\_ (\mathrm{I})$$

$$\eta^2 H_n = \frac{1}{2} \eta H_{n+1} + n \eta H_{n-1}$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2} H_{n+2} + (n+1) H_n\right] + n\left[\frac{1}{2} H_n + (n-1) H_{n-2}\right]$$

$$= \frac{1}{4} H_{n+2} + (n+\frac{1}{2}) H_n + n(n-1) H_{n-2} \qquad \_\_\_\_ (\mathrm{II})$$

والعلاقة التكاملية :

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

وكذلك :

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

$$\therefore \; E_n^1 = \frac{a N_n^2}{\alpha^5} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} \left[\frac{1}{16} H_{n+2}^2 + (n+\frac{1}{2})^2 H_n^2 + n^2 (n-1)^2 H_{n-2}^2 \right] d\eta$$

$$= \frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \frac{a}{\alpha^5} \left[\frac{1}{16} 2^{n+2} (n+2)! \sqrt{\pi} + (n+\frac{1}{2})^2 2^n n! \sqrt{\pi} + \right.$$

$$\left. + n^2 (n-1)^2 2^{n-2} (n-2)! \sqrt{\pi} \right]$$

$$\left| \begin{array}{c} n! = n(n-1)(n-2)! \\ (n+2)! \\ = (n+2)(n+1) n! \end{array} \right.$$

$$= \frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \frac{a}{\alpha^5} \left[\frac{1}{16} 2^n \cdot 2^2 (n+2)(n+1) n! \sqrt{\pi} + \right.$$

$$\left. + (n+\frac{1}{2})^2 2^n n! \sqrt{\pi} + n(n-1) 2^n \cdot 2^{-2} n! \sqrt{\pi} \right]$$

$$= \frac{a}{\alpha^4}\left[\frac{1}{4}(n+2)(n+1)+(n+\frac{1}{2})^2+\frac{1}{4}n(n-1)\right]$$

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

$$= \frac{a}{4\alpha^4}\left[6n^2+6n+3\right] = \frac{3a}{4\alpha^4}\left[2n^2+2n+1\right]$$

وهذا يعني أن الطاقة تزيد بالمقدار

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

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

<u>المسألة الثالثة</u> :

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

<u>ولحساب التقريب الأول في الطاقة</u> :

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

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

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

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

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

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

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

$$\left.+\frac{1}{2}n(n-1)\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1}H_{n-2}\,d\eta+\cdots\cdots\cdots\right]$$

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

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

$$\therefore \quad E_n^1=0$$

ولذلك نلجأ لحساب التقريب الثاني في الطاقة :

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

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

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

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

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

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

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

$$= \frac{b}{\alpha^4} N_n N_m \Bigg[\frac{1}{8} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1} H_{m+2}\, d\eta$$

$$+ \frac{1}{2}(m+\frac{1}{2}) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1} H_m\, d\eta$$

$$+ \frac{1}{2} m(m-1) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n+1} H_{m-2}\, d\eta$$

$$+ \frac{1}{4} n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n-1} H_{m+2}\, d\eta$$

$$+ n(m+\frac{1}{2}) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n-1} H_m\, d\eta$$

$$+ nm(m-1) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} H_{n-1} H_{m-2}\, d\eta \Bigg]$$

وبإستخدام العلاقة التكاملية :

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

نجد أن التكاملات غير الصفرية هي التي تناظر القيم :

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

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

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

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

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

$$+ \frac{U_{m-3,m}^2}{E_{m-3}^0 - E_m^0} + \frac{U_{m+3,m}^2}{E_{m+3}^0 - E_m^0}$$

$$U_{m+1,m}=\frac{b}{\alpha^4}N_{m+1}\,N_m\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\eta^2}\left[\frac{1}{8}H_{m+2}^2+(m+1)\,(m+\frac{1}{2})H_m^2\right]d\eta$$

$$=\frac{b}{\alpha^4}N_{m+1}\,N_m\left[\frac{1}{8}2^{m+2}\,(m+2)\,!\sqrt{\pi}+(m+1)(m+\frac{1}{2})\,2^m\,m\,!\sqrt{\pi}\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^4}\left[\frac{\alpha}{2^{m+1}\,(m+1)!\sqrt{\pi}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{\alpha}{2^m\;m!\sqrt{\pi}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot$$

$$\cdot\left[\frac{1}{8}2^{m+2}\,(m+2)(m+1)\,m!\sqrt{\pi}+(m+1)(m+\frac{1}{2})2^2\,m!\sqrt{\pi}\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^3}\left[\frac{m+1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{1}{2}(m+2)+(m+\frac{1}{2})\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^3}\sqrt{\frac{m+1}{2}}\cdot\frac{3}{2}(m+1)$$

$$U_{m-1,m}=\frac{b}{\alpha^4}N_{m-1}\,N_m\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\eta^2}\left[\frac{1}{2}(m+\frac{1}{2})H_m^2+m(m-1)^2\,H_{m-2}^2\right]d\eta$$

$$=\frac{b}{\alpha^4}N_{m-1}\,N_m\left[\frac{1}{2}(m+\frac{1}{2})2^m\,m!\sqrt{\pi}+m(m-1)^2\cdot 2^{m-2}\cdot(m-2)!\sqrt{\pi}\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^4}\left[\frac{\alpha}{2^{m-1}\,(m-1)\,!\sqrt{\pi}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{\alpha}{2^m\,m\,!\sqrt{\pi}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot$$

$$\cdot\left[\,2^{m-1}\,(m+\frac{1}{2})\cdot m(m-1)\,!\sqrt{\pi}\right.\qquad\left|\begin{array}{l}m(m-1)(m-2)!=m!\\ m(m-1)!=m!\end{array}\right.$$

$$\left.+(m-1)\cdot 2^{m-2}\cdot m!\sqrt{\pi}\;\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^3}\left[\frac{m}{2^{-1}\,m^2}\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{1}{2}m(m+\frac{1}{2})+\frac{1}{4}m(m-1)\;\right]=\frac{b}{\alpha^3}\sqrt{2m}\,\frac{3}{4}m$$

$$U_{m-3,m}=\frac{b}{\alpha^4}N_{m-3}N_m\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\eta^2}\left[\frac{1}{2}(m-1)\,H_{m-2}^2\right]d\eta$$

$$=\frac{b}{\alpha^4}N_{m-3}N_m\left[\frac{1}{2}m(m-1)2^{m-2}(m-2)\;!\sqrt{\pi}\;\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^4}\left[\frac{\alpha}{2^{m-3}(m-3)\,!\sqrt{\pi}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{\alpha}{2^m\;m!\sqrt{\pi}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[2^{m-3}m!\sqrt{\pi}\;\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^3}\left[\frac{1}{2^{2m}\cdot 2^{-3}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[2^m\cdot 2^{-3}\cdot m(m-1)(m-2)\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^3}\sqrt{2^{-3}\cdot m(m-1)(m-2)}=\frac{b}{\alpha^3}\sqrt{\frac{m(m-1)(m-2)}{8}}$$

$$U_{m+3,m}=\frac{b}{\alpha^4}N_{m+3}N_m\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\eta^2}\left[\frac{1}{4}(m+3)\,H_{m+2}^2\right]d\eta$$

$$=\frac{b}{\alpha^4}N_{m+3}N_m\left[\frac{1}{4}(m+3)2^{m+2}(m+2)\;!\sqrt{\pi}\;\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^4}\left[\frac{\alpha}{2^{m+3}(m+3)\,!\sqrt{\pi}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{\alpha}{2^m\;m!\sqrt{\pi}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot$$

$$\cdot\left[2^m(m+3)\cdot(m+2)(m+1)m!\sqrt{\pi}\;\right]$$

$$=\frac{b}{\alpha^3}\sqrt{2^{-3}\cdot(m+3)(m+2)(m+1)}$$

$$=\frac{b}{\alpha^3}\sqrt{\frac{(m+3)(m+2)(m+1)}{8}}$$

$$\therefore E_n^2 = \frac{\left|U_{m+1,m}\right|^2}{\hbar w[m+1-m]} + \frac{\left|U_{m-1,m}\right|^2}{\hbar w[m-1-m]} + \frac{\left|U_{m-3,m}\right|^2}{\hbar w[m+3-m]}$$

$$+ \frac{\left|U_{m+3,m}\right|^2}{\hbar w[m+3-m]} = \frac{b^2}{\alpha^6 \hbar w}\left[\frac{9}{8}(m+1)\,(m+1)^2 - \frac{9}{8}m^3\right.$$

$$\left. - \frac{1}{3}\frac{m(m-1)(m-2)}{8} + \frac{1}{3}\frac{(m+3)(m+2)(m+1)}{8}\right]$$

$$= \frac{b^2}{24\alpha^6 \hbar w}\left[27(m^3+3m^2+3m+1) - 27m^3\right.$$

$$\left. -(m^3-3m^2+2m) + (m^3+6m^2+11m+6)\right]$$

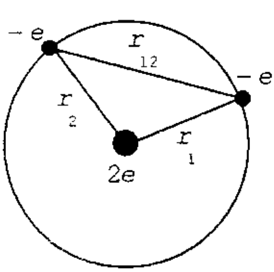
$$= \frac{b^2}{24\alpha^6 \hbar w}\left[90m^2+90m+33\right]$$

$$= \frac{b^2}{8\alpha^6 \hbar w}\left[30(m^2+m)+11\right]$$

$$= \frac{15b^2}{4\alpha^6 \hbar w}\left[\ (m^2+m+\frac{11}{30})\right]$$

$$\therefore E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 = (n+\frac{1}{2})\hbar w + \frac{15b^2}{4\alpha^6 \hbar w}\left[n^2+n+\frac{11}{3}\right]$$

مثال (٣) : ذرة الهيليوم (He atom) :



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

المطلوب :

(١) كتابة معادلة شرودنجر لهذه المنظومة .

(٢) إيجاد حل لتلك المعادلة في الحالة غير المضطربة .

(٣) حساب التقريب الأول للإضطراب في الطاقة (E^1) لتلك الذرة .

(٤) حساب طاقة الحالة الصفرية لـذرة الهليـوم ومقارنـة النتيجـة بالنتيجـة المتحصل عليها معملياً .

الحل :

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

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

حيث

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

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

حيث أخذنا $U = \dfrac{e^2}{r_{12}}$ وهو الجهـد بـين الإلكتـرون (1) والإلكتـرون (2) كاضطراب . وتصبح معادلة شرودنجر بالصورة :

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

وتصبح المعادلة غير المضطربة هي :

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

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

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

وبالقسمة على $\psi_1^0 \psi_2^0$:

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

ونحصل على المعادلتين :

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

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

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

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

وحلها هو :

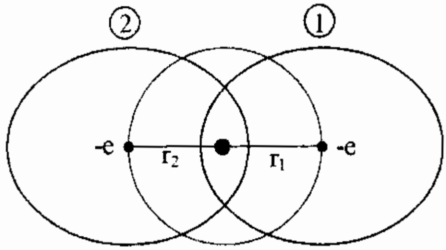
$$\psi^0 = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

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

حيث E_H هي طاقة ذرة الهيدروجين .

<u>وفي حالة ذرة الهليوم فإن</u> $Z = 2$:

ويمكن أستخدام صورتي ψ^0 , E^0 للذرات الشبيهة بالهيدروجين حيث يمكن أعتبار ذرة الهليوم مكونه من ذرتي هيدروجين كما في الشكل .



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

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

$$\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0 = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)}$$

$$E_H = \frac{e^2}{2a_0}$$

a_0 نصف القطر لبوهر Bohr radius

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

$$= -4\frac{e^2}{a_0} = -Z^2\frac{e^2}{a_0}$$

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

<u>والآن لحل مسألة ذرة الهليوم بعد إدخال الإضطراب U</u> :

<u>التقريب الأول للإضطراب</u> :

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

حيث عنصر الحجم :

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

$$d\tau_2 = r_2^2 \sin\theta_2 \, dr_1 \, d\theta_2 \, d\phi_2$$

$$\therefore E^1 = \frac{64 e^2}{\pi^2 a_0^6} \iiint\iiint e^{-\frac{4}{a_0}(r_1+r_2)} \left(\frac{1}{r_{12}}\right) r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \, dr_1 \, dr_2 \cdot$$

$$\cdot \, d\theta_1 \, d\theta_2 \, d\phi_1 \, d\phi_2$$

وبوضع :

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

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

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

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

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

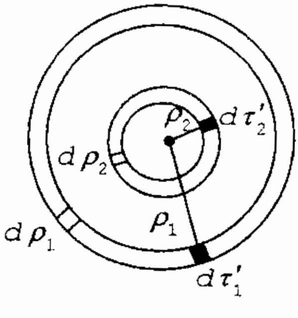
$$= \frac{e^2}{16\pi^2 \alpha_0} \iint e^{-(\rho_1+\rho_2)} \frac{1}{\rho_{12}} d\tau_1' \, d\tau_2' = \frac{e^2}{16\pi^2 \alpha_0} \mathrm{I}$$

حيث :

$$\mathrm{I} = \iint e^{-(\rho_1+\rho_2)} \frac{1}{\rho_{12}} d\tau_1' \, d\tau_2'$$

<u>ولحساب هذا التكامل</u> :

هذا التكامل من التكاملات الصعبة ، ولإيجاد نتبع الطريقة الآتية :



يمثل التكامل I الطاقة الكهربية المتبادلة

بين توزيعين كرويين لكثافة الشحنة

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

طاقة التوزيع المتبادلة

= شحنة التوزيع الأول × جهد التوزيع الثاني

أي أن : $E_{12} = q_1 V_2$

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

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

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

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

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

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

حيث :

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

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

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

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

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

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

$$I_2 = \int_{\rho_1}^{\infty} \rho_2 e^{-\rho_2} d\rho_2 = -\int_{\rho_1}^{\infty} \rho_2 d(e^{-\rho_2}) = \rho_1 e^{-\rho_1} + \int_{\rho_1}^{\infty} e^{-\rho_2} d\rho_2$$

$$= \rho_1 e^{-\rho_1} + (-e^{-\rho_2})\Big|_{\rho_1}^{\infty} = \rho_1 e^{-\rho_1} + e^{-\rho_1} = e^{-\rho_1}(\rho_1 + 1)$$

$$\therefore I = 16\pi^2 \int_0^{\infty} e^{-\rho_1} d\rho_1 \Big[-\rho_1^3 e^{-\rho_1} - 2\rho_1^2 e^{-\rho_1} - 2\rho_1 (e^{-\rho_1} - 1) + \rho_1^2 e^{-\rho_1}(\rho_1 + 1)\Big]$$

$$= 16\pi^2 \int_0^{\infty} e^{-\rho_1} d\rho_1 \left[-\rho_1^3 e^{-\rho_1} - 2\rho_1 e^{-\rho_1} + 2\rho_1\right]$$

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

$$= 16\pi^2 \left[\int_0^{\infty} \left(-\frac{x^2}{8} - \frac{2x}{4}\right) e^{-x} dx + 2\Gamma(2)\right] \quad \left|\begin{array}{l} 2\rho_1 = x \\ d\rho_1 = \frac{dx}{2} \end{array}\right.$$

$$= 16\pi^2 \left[-\frac{1}{8}\Gamma(3) - \frac{1}{2}\Gamma(2) + 2\Gamma(2)\right]$$

$$= 16\pi^2 \left[-\frac{1}{4} - \frac{1}{2} + 2\right] = 16\pi^2 \left[\frac{5}{4}\right] = 20\pi^2$$

وهي قيمة التكامل I .

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

وبإعتبار أن طاقة ذرة الهيدروجين .

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

وتصبح طاقة الحالة الأرضية لذرة الهليوم إلـى التقريـب الأول مـن نظريـة الإضطراب هي :

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

وبوضع $Z = 2$:

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

وبإعتبار $\frac{e^2}{a_0} = 27.21ev.$ ، فإن :

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

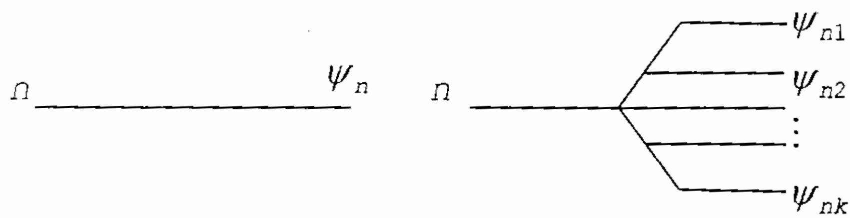
ولذرة الهليوم $E = 74.42ev. \leftarrow Z = 2$

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

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

(ii) نظرية الإضطراب غير المعتمدة على الزمن في الحالة المتحللة (degenerate case) :

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



مستوى غير متحلل   مستوى متحلل

نفرض أن :

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

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

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

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

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

ونفرض أن :

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

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

$$\therefore (H^0 + \lambda H^1)(\psi^0 + \lambda \psi^1 + \cdots)$$
$$= (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \cdots)(\psi^0 + \lambda \psi^1 + \cdots) \qquad \text{\_\_\_\_\_(2)}$$

<u>**ولإيجاد التقريب الأول**</u> :

بمقارنة معاملات λ في طرفي (2) .

$$\therefore H^0 \psi^1 + H^1 \psi^0 = E_n^0 \psi^1 + E_n^1 \psi^0$$
$$\therefore (H^0 - E_n^0)\psi^1 = (E_n^1 - H^1)\psi^0 \qquad \text{\_\_\_\_\_(3)}$$

والمعادلة الموجية غير المضطربة هي :

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

بالتعويض من (1) في (3) :

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

وبالضرب في ψ_{n1}^{0*} والتكامل على كل الفراغ :

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

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

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

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

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

$$a_1 H_{21}^1 + a_2(H_{22}^1 - E_n^1) + \cdots\cdots + a_k H_{2k}^1 = 0 \qquad \_\_\_\_ (5)$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$a_1 H_{k1}^1 + a_2 H_{k2}^1 + \cdots\cdots + a_k (H_{kk}^1 - E_n^1) = 0 \qquad \_\_\_\_ (6)$$

المعادلات (6) – (4) هي k معادلة خطية متجانسة في المعاملات a_k .

والحل غير الصفري يكون فقط إذا كان محدد المعاملات يساوي صفراً .

أي :

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

هذه المعادلة هي في الواقع (بعد فك المحدد) كثيرة حدود من الدرجة k في E_n^1 ، لها k جذر هي : $E_{n1}^1, E_{n2}^1, \cdots, E_{nk}^1$

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

مثال : تأثير شتارك (Starf effect) لذرة الهيدروجين .

نعتبر ذرة الهيدروجين في نظرية شرودنجر ، إذا تعرضت تلك الذرة إلى مجال كهربي ثابت شدته ε ، أدرس التقريب الأول لنظرية الإضطراب حيث تنقسم مستويات الطاقة إلى عدة مستويات فرعية نتيجة وجود الذرة في المجال الكهربي ε .

[ويعرف ذلك بتأثير شتارك لذرة الهيدروجين]

الحل :

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

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

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

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

أي أن المستوى الرئيسي $n=2$ ينقسم إلى ٤ مستويات متحللة .

وفي هذه الحالة تأخذ المعادلة (7) الصورة :

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

الإضطراب u يمثل بالتفاعل بين الإلكترون $(-e)$ والمجال الكهربي ، فإذا كان المجال في إتجاه محور z فإن :

$$u = -e\varepsilon z = -e\varepsilon r\cos\theta$$

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

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

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

حيث

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

والآن :

$$H_{sk}^1 = \int \psi_s^{0*}\, u\, \psi_k^0\, d\tau$$

$$= \int \psi_s^{0*}(-e\varepsilon r\cos\theta)\psi_k^0 \cdot (r^2\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi)$$

$$= -e\varepsilon \iiint \psi_s^{0*}\; \psi_k^0 r^3 \sin\theta\; \cos\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

$$H_{11}^1 = -e\varepsilon \iiint \psi_1^{0*}\; \psi_1^0\, r^3 \sin\theta\; \cos\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

$$= -e\varepsilon A^2 \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} (2-\rho)^2 e^{-\rho}\cdot(a_0\,\rho)^3 \cdot \sin\theta\; \cos\theta \cdot a_0\, d\rho\, d\theta\, d\phi$$

$$= -e\varepsilon A^2 a_0^4 \cdot (2\pi)\int_0^{\infty}(2-\rho)^2 e^{-\rho}\rho^3\, d\rho \int_0^{\pi} \underbrace{\sin\theta\cos\theta\, d\theta}_{0''} = 0$$

$$H_{22}^1 = -e\varepsilon \int\!\!\int\!\!\int \psi_2^{0*}\, \psi_2^0\, r^3 \sin\theta\; \cos\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

$$= -e\varepsilon A^2 a_0^4 (2\pi)\int_0^{\infty}\rho^2 e^{-\rho}\cdot \rho^3\, d\rho \cdot \int_0^{\pi} \underbrace{\sin\theta\cos^3\theta\, d\theta}_{0''} = 0$$

بالمثل فإن :

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

أيضاً فإن :

$$H_{13}^1 = -e\varepsilon\iiint \psi_1^{0*}\psi_3^0 r^3 \sin\theta\cos\theta\, dr d\theta d\phi$$

$$= -e\varepsilon A^2 \iiint (2-\rho)\cdot\rho\cdot e^{-\rho}\cdot\sin\theta\cdot$$

$$\cdot(r^2\sin\theta\cos\theta)e^{i\phi}\, dr d\theta d\phi$$

$$= -e\varepsilon A^2\cdot a_0^3\cdot\int_0^\infty (2-\rho)\rho^3\cdot e^{-\rho}\,d\rho\int_0^\pi \sin^2\theta\cos\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}\underbrace{e^{i\phi}\,d\phi}_{0}=0$$

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

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

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

وتصبح المعادلة (1) بالصورة :

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

وهي معادلة خطية في E_n^1 ، ولها ٤ جذور ، حيث :

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

وذلك بإعتبار أن $H_{12}^1 = H_{21}^1$ [ψ_1^0,ψ_2^0 حقيقة] .

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

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

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

وهي الجذور الأربعة للمعادلة (2) .

والآن : لنحسب H_{12}^1 :

$$H_{12}^1=\int \psi_1^{0*} u\ \psi_2^0\, d\tau=-e\varepsilon \iiint \psi_1^{0*}\ \psi_2^0\ r^3 \sin\theta \cos\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

$$=-e\varepsilon A^2 \iiint (2-\rho)\cdot\rho\cdot e^{-2}\cos\theta\cdot \underbrace{r^3}_{(a_0\rho)^3} \sin\theta\cos\theta\, \underbrace{dr}_{a_0 d\rho}\, d\theta\, d\phi$$

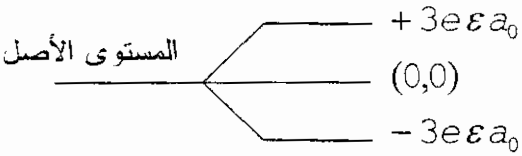
$$=-e\varepsilon A^2\cdot a_0^4\cdot(2\pi)\int_0^\infty e^{-\rho}(2-\rho)\,\rho^4\, d\rho \int_0^\pi \underbrace{\sin\theta\cos^2\theta\, d\theta}_{\frac{2}{3}}$$

$$=e\varepsilon A^2 a_0^4\,\frac{4\pi}{3}\int_0^\infty e^{-\rho}(\rho-2)\,\rho^4\, d\rho$$

$$=e\varepsilon A^2 a_0^4\,\frac{4\pi}{3}\left[\Gamma(6)-2\Gamma(5)\right]$$

$$=e\varepsilon\left[\frac{1}{32\pi a_0^3}\right]a_0^4\cdot\frac{4\pi}{3}\left[(5-2)\underbrace{\Gamma(5)}_{4.3.2}\right]=3e\varepsilon a_0$$

$$\therefore\quad \boxed{E_n^1=0\,,0\,,\pm 3e\varepsilon a_0}$$



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

[٢] طريقة الإضطراب المعتمدة على الزمن :

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

في هذه الحالة نستخدم معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن بالصورة :

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

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

نلاحظ أن المنظومة غير المضطربة تتميز بالمعادلة $H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$

وأن الدالة Ψ في (1) يمكن كتابتها بالصورة :

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

حيث :

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

يلاحظ أن الدالة ψ_n^0 غير معتمدة على الزمن .

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

بالتعويض من (2) في (1) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\left[\sum_n a_n(t)\psi_n^0 \; e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}} \right]$$

$$= (H^0 + H')\sum_n a_n(t)\psi_n^0 \; e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}$$

$$\therefore\ i\hbar\left[\sum_n a_n(t)\psi_n^0\, e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}\cdot\left(-\frac{iE_n^0}{\hbar}\right)+\sum_n \dot{a}_n(t)\psi_n^0\, e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}\right]$$

$$=\sum_n a_n(t)E_n^0\psi_n^0\, e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}+\sum_n a_n(t)H'\psi_n^0\, e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}$$

[حيث $H^0\psi_n^0=E_n^0\psi_n^0$] .

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

وبضرب الطرفين في ψ_k^{0*} والتكامل على كل الفضاء نحصل على :

$$i\hbar\sum_n \dot{a}_n(t)\, e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}\int\psi_k^{0*}\psi_n^0\,d\tau$$

$$=\sum_n a_n(t)\, e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}\int\psi_k^{0*}H'\psi_n^0\,d\tau$$

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

حيث

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

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

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

$$\therefore\ \boxed{\dot{a}_k(t)=(i\hbar)^{-1}\sum_n a_n(t)H'_{kn}e^{iw_{kn}t}}\qquad\text{——— (I)}$$

حيث

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

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

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

ولإدخال نظرية الإضطراب برتبها المختلفة :

نضع $a_n = a_n^0 + a_n^1 + a_n^2 + \cdots\cdots\cdots$

حيث a_n^r هي التصحيح ذو الرتبة r لـ a_n^0 والناتج عن وجود H'

وبالتعويض في (I) وتجميع الحدود طبقاً لرتبتها نجد أن :

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

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

$$\vdots$$

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

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

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

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

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

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

وهو دالة في الزمن .

مثال : بإستخدام العلاقة

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

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

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

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

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

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

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

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

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

الحل :

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

$$a_f(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle f|V_0|g\rangle e^{iw_{fg}t'} \cdot 2\cos wt'dt'$$

$$= -\frac{i}{\hbar}V_{fg}\int_0^t e^{iw_{fg}t'}(e^{iwt'} + e^{-iwt'})dt'$$

$$= -\frac{i}{\hbar}V_{fg}\int_0^t \left[e^{i(w_{fg}+w)t'} + e^{i(w_{fg}-w)t'}\right]dt'$$

$$= -\frac{i}{\hbar}V_{fg}\left[\frac{e^{i(w_{fg}+w)t} - 1}{i(w_{fg}+w)} + \frac{e^{i(w_{fg}-w)t} - 1}{i(w_{fg}-w)}\right]$$

من هذه المعادلة نرى أن $a_f(t)$ تكون ذات قيمة عندما يكون المقام في أحد الحدين مساوياً للصفر ، فإذا كان مقام الحد الأول يساوي صفر فإن :

$$w_{fg} \simeq -w$$

أي

$$\frac{E_f - E_g}{\hbar} \simeq -w \quad \text{أي} \quad \therefore E_f = E_g - \hbar w$$

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

ومن هذا نرى أن الحد الأول يكون هاماً عندما يكون تأثير الإضطراب هو تحويل طاقة $\hbar w$ للنظام ، بينما الحد الثاني يكون هاماً عندما يكون تأثير الإضطراب هو إمتصاص طاقة $\hbar w$ من النظام ($E_f - E_g = \hbar w$) ، فإذا أفترضنا أن الحالة الإبتدائية g هي حالة منفردة بينما الحالة النهائية f هي حزمة من الحالات ذات الطاقة الواحدة (E_f) ، فإن $E_f > E_g$ ، ويصبح الحد الثاني فقط هو الهام في دراستنا .

$$\therefore\ a_f(t) = -\frac{i}{\hbar}V_{fg}\,\frac{e^{i(w_{fg}-w)t}-1}{i(w_{fg}-w)}$$

$$= -\frac{i}{\hbar}V_{fg}\,e^{\frac{i(w_{fg}-w)t}{2}}\left[\frac{e^{\frac{i(w_{fg}-w)t}{2}} - e^{\frac{-i(w_{fg}-w)t}{2}}}{i(w_{fg}-w)\frac{t}{2}}\right]\frac{t}{2}$$

$$= -i\frac{V_{fg}}{\hbar}e^{\frac{i(w_{fg}-w)t}{2}}\left[\frac{\sin[\frac{(w_{fg}-w)t}{2}]}{(w_{fg}-w)\frac{t}{2}}\right]t$$

$$= -i\frac{V_{fg}}{\hbar}e^{ix}\left[\frac{\sin x}{x}\right]t$$

حيث

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

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

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

وهو المطلوب أولاً .

(ii) **<u>ولإثبات قاعدة فيرمي الذهبية</u>** :

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

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

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

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

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

حيث أن

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

وحيث أن

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

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

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

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

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

وهي قاعدة فيرمي الذهبية ، وهو المطلوب .

ثانياً : طريقة التغاير (Variational Method) :

مقدمة :

وجدنا أن نظرية الإضطراب تطبق للمسائل التي يختلف فيها الهاملتونيان H إختلافاً طفيفاً عن الهاملتونيان H^0 الخاص بحل المسائل حلاً دقيقاً . وهناك طريقة أخرى تطبق في الحالات التي لا يكون هناك علاقة بين الهاملتونيان H للمسألة المعقدة والهاملتونيان H^0 الذي يحل المسألة في حالتها البسيطة ، وتعرف هذه الطريقة بطريقة التغاير .

وتطبق طريقة التغاير مبدئياً لحساب طاقة الحالة الأرضية للمسألة ، كما تطبق لحساب طاقة الأنظمة التي توصف بمعادلة شرودنجر غير القابلة للفصل ،

وتعتمد طريقة التغاير على النظرية الآتية :

" إذا كانت ϕ دالة إختبارية (trial funotion) تعتمد على عدد من البارامترات المتغيرة c_k ، وكانت $\int \phi^* \phi d\tau = 1$

فإنه يمكن إثبات أن : $\boxed{\langle H \rangle \geq E_0}$

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

الإثبات :

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

نفك ϕ بدلالة مجموعة الدوال ψ_k بالصورة :

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

حيث

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

القيمة المتوقعة لـ H :

$$\langle H\rangle = \int \phi^* H \phi \, d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* H \sum_\ell a_\ell \psi_\ell \, d\tau$$

$$= \sum_{k,\ell} a_k^* a_\ell \int \psi_k^* \underbrace{H\psi_\ell} \, d\tau = \sum_{k,\ell} a_k^* a_\ell \int \psi_k^* \underbrace{E_\ell \psi_\ell} \, d\tau$$

$$= \sum_{k,\ell} a_k^* a_\ell E_\ell \int \psi_k^* \psi_\ell \, d\tau$$

$$= \sum_{k,\ell} a_k^* a_\ell E_\ell \delta_{k\ell} = \sum_k |a_k|^2 E_k \qquad \text{\_\_\_\_\_\_ (1)}$$

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

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

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

$$\boxed{\langle H\rangle \geq E_0} \qquad \text{\_\_\_\_\_\_ (I)}$$

وهو المطلوب .

<u>ملحوظة (١)</u> :

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

$$\boxed{\langle H\rangle \geq E_m} \qquad \text{\_\_\_\_\_\_ (II)}$$

حيث E_m طاقة المستوى المثار رقم m .

العلاقة (II) تعني أن القيمة المتوقعة لـ H يعطي الحد الأعلى لطاقة المستوى m إي E_m .

ملحوظة (٢) :

الدالة الإختبارية ϕ تختار هي وبارامتراتها c_k بحيث أن H تكون أقل مـــا يمكن ، وذلك بحل المعادلة

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

حيث $E = \dfrac{\langle H \rangle}{\int \phi^* \phi \, d\tau}$ تعرف بالطاقة التغايرية .

وتمثل أقل قيمة للطاقة الحد الأعلـــى لطاقـــة الحالـــة الصـــفرية (E_0) وتكون قريبة جداً من القيمة الفعلية كلما كانـــت الدالـــة الإختباريـــة ϕ ذات صورة قريبة من صورة دالة الحالة الأرضية ψ_0 .

وقد تم إختبار العديد من تلك الدوال لحل مســائل الــذرات والجزيئــات وجاءت بنتائج قريبة من النتائج المعملية ، كما سنرى في المسائل .

دوال التغاير الخطية (Linear Variation functions) :

في بعض المسائل المعقدة ، خاصة تلك التي ندرس فيهــا الجزيئــات ، فإن الدالة الإختبارية يمكن إختيارها كتركيبة خطية من مجموعة من الـــدوال التامة U_n بالصورة

$$\phi = \sum_n C_n U_n \qquad \text{\_\_\_\_\_\_\_}(1)$$

وتصبح الطاقة التغايرية (Variational energy) بالصورة :

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

والآن :

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

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

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

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

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

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

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

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

وحل هذه المعادلة يستلزم أن يتلاشى محدد مصفوفة المعاملات

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

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

وتعرف هذه المعادلة بالمعادلة العالمية (secular equation) .

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

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

أمثلة محلولة :

مثال (١) : الطاقة الأرضية لذرة الهيدروجين :

بإستخدام طريقة التغاير كيف تحصل على قيمة تقريبية لأقل طاقة لذرة الهيدروجين ، وذلك بإستخدام الدالة الموجية

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

الحل : هاملتونيان الحالة الأرضية لذرة الهيدروجين هو :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad , \quad e$$ شحنة الإلكترون

حيث :

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

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

$$= \sqrt{\frac{a^3}{\pi}}\cdot\frac{1}{r^2}\left[2r(-a)e^{-ar} + r^2\cdot a^2\,e^{-ar}\right]$$

$$= \sqrt{\frac{\pi^3}{a}}\left(a^2 - \frac{2a}{r}\right)e^{-ar}$$

نلاحظ هنا أن :

$$\int\phi^*\phi\,d^3r = \frac{a^3}{\pi}\int e^{-2ar}\cdot 4\pi r^2\,dr = 4a^3\int_0^\infty e^{-2ar}\,r^2\,dr$$

$$= 4a^3\cdot\frac{2!}{(2a)^3} = 1$$

وحيث أن :

$E = \dfrac{\langle H \rangle}{\int \phi^* \phi \, d^3 r} = \langle H \rangle$ فنحسب القيمة المتوقعة $\langle H \rangle$.

القيمة المتوقعة للهاملتونيان :

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

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

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

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

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

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

والآن سوف نختار a كبارامتر بحيث أن $\langle H \rangle$ تكون أقل ما يمكن وهذا يستلزم أن تكون : $\dfrac{\partial \langle H \rangle}{\partial a} = 0$

$$\therefore \; \frac{\hbar^2 a}{m} - e^2 = 0 \qquad \therefore \; a = \frac{m e^2}{\hbar^2} \qquad \text{\_\_\_\_\_}(2)$$

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

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

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

<u>مثال (٢) : الطاقة الأرضية للمتذبذب التوافقي البسيط</u> :

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

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

فبإستخدام هذه الدالة كدالة إختبارية ، أستخدم الطريقة التغايرية لإيجاد طاقة الحالة الأرضية للمتذبذب والمصاحبة لهذه الدالة .

<u>الحل</u> :

للمتذبذب التوافقي فإن الهاملتونيان :

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

القيمة المتوقعة لـ H هي :

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

$$= (\frac{2c}{\pi})^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{2}k - \frac{2\hbar^2 c^2}{m} \right) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2cx^2} dx + \frac{c\hbar^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2cx^2} dx \right]$$

وحيث أن :

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

ومن جداول التكاملات :

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

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

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

$$\therefore \langle H\rangle = \sqrt{\frac{2c}{\pi}}\left[\left(\frac{1}{2}k - \frac{2\hbar^2c^2}{m}\right)\cdot\frac{1}{4c}\sqrt{\frac{\pi}{2c}} + \frac{c\hbar^2}{m}\sqrt{\frac{\pi}{2c}}\right]$$

$$= \frac{k}{8c} + \frac{c\hbar^2}{2m} \qquad \text{\_\_\_\_\_\_}(1)$$

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

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

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

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

وهي أحسن قيمة (the best value) للبارامتر C ، بإستخدام طريقة التغاير ، وبالتعويض عنها في علاقة ϕ_0 نجد أن :

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

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

وتصبح طاقة الحالة الأرضية للمتذبذب والمناظرة للدالة ϕ_0 هي :

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

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

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

<u>مثال (٣)</u> : جسيم كتلته m مرتبط بجهد يعطي بالعلاقة :

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

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

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

<u>الحل :</u>

هاملتونيان الجسيم :

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

القيمة المتوقعة للهاملتونيان :

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

$$=\int_0^\infty e^{-cr}\left[\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}-V_0 e^{-\frac{r}{a}}\right]e^{-cr}\,d^3r$$

$$=\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\int_0^\infty e^{-cr}\cdot\left(c^2 e^{-cr}\right)d^3r-V_0\int_0^\infty e^{-cr}\cdot e^{-\frac{r}{a}}\cdot e^{-cr}\,d^3r$$

$$=\frac{\hbar^2c^2}{2m}\int_0^\infty e^{-2cr}\,d^3r-V_0\int_0^\infty e^{-\frac{r}{a}}\cdot e^{-2cr}\,d^3r$$

وبإستخدام الصورة القياسية :

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

$$\therefore \int_0^\infty e^{-2cr}\,d^3r=4\pi\int_0^\infty e^{-2cr}r^2\,dr$$

$$=4\pi\cdot\frac{2!}{(2c)^3}=\frac{\pi}{c^3}\qquad \Big|\ d^3r=4\pi r^2\,dr$$

$$\int_0^\infty e^{-\frac{r}{a}}\cdot e^{-2cr}\,d^3r=4\pi\int_0^\infty e^{-r(\frac{1}{a}+2c)}r^2\,dr=4\pi\cdot\frac{2}{(\frac{1}{a}+2c)^3}$$

$$\therefore \langle H\rangle=\frac{\hbar^2c^2}{2m}\cdot\frac{\pi}{4}-V_0\cdot\frac{8\pi}{(\frac{1}{a}+2c)^3}=\frac{\pi\hbar^2}{2mc}-\frac{8\pi V_0}{(\frac{1}{a}+2c)^3}$$

الطاقة E تعطي من :

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

وفي هذه المسألة فإن :

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

وهذا يعني أن $E \neq \langle H \rangle$ كما في المثالين السابقين

ولذلك نوجد E بدلالة البارامتر C .

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

$$= \frac{\hbar^2 c^2}{2m} - 8V_0 \cdot \frac{c^2}{(\frac{1}{a} + 2c)^3} \qquad \text{\_\_\_\_(1)}$$

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

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

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

$$\therefore \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m V_0 a^2}}_{\downarrow} = \frac{24}{a^3} \frac{C}{(\frac{1}{a} + 2C)^4}$$

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

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

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

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

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

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

وهو المطلوب .

<u>مثال (٤)</u> : <u>دراسة الديوترون – جهد يوكاوا</u> :

يتكون الديوترون كنظام من نيوترون – بروتون [فهو عبارة عن نواة بها بروتون واحد ونيوترون واحد] ، فبأعتبار الدالة الموجية الإختبارية لهذا النظام بالصورة : $\phi = e^{-\frac{cr}{r_0}}$

حيث c ثابت التغاير ، طبق الطريقة التغايرية لحساب طاقة الحالة الأرضية للديوترون ، بأعتبار أن البروتون والنيوترون في هذا النظام يتفاعلان من خلال الجهد : $V(r) = -\dfrac{V_0 e^{-r/r_0}}{(r/r_0)}$

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

<u>الحل</u> : هاملتون الحالة الأرضية لنظام النيوترون – بروتون (الديوترون) هو :

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

حيث m هي الكتلة المختزلة (reduced mass) للنظام .

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

$$V(r) = -V_0 \frac{e^{-x}}{x} \qquad \Big| \; dx = \frac{1}{r_0}dr \qquad \therefore dr = r_0\, dx$$

$$\therefore \; \phi = e^{-cx} \qquad \Big| \; r = r_0\, x$$

$$\therefore \int \phi^* \phi \, d^3 r = 4\pi \int_0^\infty e^{-2c\frac{r}{r_0}} r^2 \, dr$$

$$= 4\pi r_0^3 \int_0^\infty e^{-2cx} x^2 \, dx = \frac{\pi r_0^3}{c^3} \qquad \text{(1)}$$

القيمة المتوقعة للهاملتونيان :

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

حيث :

$$\int \phi^* \frac{p^2}{2m} \phi \, d^3 r = \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi^* \frac{d^2 \phi}{dr^2} \, d^3 r$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{C^2}{2m} \cdot 4\pi \int e^{-2c\frac{r}{r_0}} r^2 \, dr$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{C^2}{r_0^2} 4\pi \cdot r_0^3 \int_0^\infty e^{-2cx} x^2 dx$$

$$= \frac{\hbar^2 r_0}{2m} \frac{\pi}{C} \qquad \text{(2)}$$

$$\int \phi^* V(r) \phi \, d^3 r = -V_0 \cdot 4\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{r}{r_0}}}{\frac{r}{r_0}} \, e^{-2\frac{r}{r_0}} r^2 dr$$

$$= -V_0 \cdot 4\pi r_0^3 \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{x} \cdot e^{-2cx} \cdot x^2 \, dx$$

$$= -V_0 \cdot 4\pi \cdot r_0^3 \int_0^\infty e^{-(2c+1)x} x \, dx$$

$$= -V_0 \cdot 4\pi \cdot r_0^3 \cdot \frac{1}{(2c+1)^2} \qquad \text{(3)}$$

وقد أستخدمنا الصيغة التكاملية :

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

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

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

وتكون طاقة النظام :

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

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

وللحصول على التقريب الجيد نوجد أقل قيمة لـــ E بتفاضـــل (4) بالنســـبة للبارمتر C (بارامتر التغاير) ونساوي التفاضل بالصفر .

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

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

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

ولأقل قيمة لــ E فإن C يجب أن تحقق العلاقة (5) ، ولهـــذه القيمـــة لـــــ C فإن :

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

وإذا كانت الكميتان V_0, r_0 معلومتان فإن قيمة C يمكـــن إيجادهـــا مـــن (5) والتعويض بها في (6) .

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

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

مثال (٥) : إذا كانت الدالة الإختبارية

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

تستخدم في طريقة التغاير للتقريب لحساب طاقة المتذبذب التوافقي البسيط ،

حيث $H = \dfrac{p^2 + m^2 w^2 x^2}{2m}$.

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

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

وأن الطاقة المناظرة لهذه القيمة هي :

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

الحل : الهاملتونيان :

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

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

ولذلك نوجد $\langle H \rangle$:

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

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

$$= \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}\cdot \underbrace{\int_{-a}^{a}\cos^2\frac{\pi x}{2a}dx}_{a} + \frac{mw^2}{2a}\underbrace{\int_{-a}^{a}x^2\cos^2\frac{\pi x}{2a}dx}_{2a^3(\frac{1}{3}-\frac{2}{\pi^2})}$$

$$= \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2} + mw^2a^2(\frac{1}{3}-\frac{2}{\pi^2}) \qquad \text{———} \quad (1)$$

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

$$\frac{d\langle H\rangle}{da} = 0$$

$$\therefore \quad -\frac{2\pi^2\hbar^2}{8ma^3} + 2mw^2a(\frac{1}{3}-\frac{2}{\pi^2}) = 0$$

$$\therefore \quad \frac{\pi^2\hbar^2}{4} = a^4m^2w^2(\frac{1}{3}-\frac{2}{\pi^2})$$

$$\therefore \quad a^4 = \frac{\pi^2\hbar^2}{4m^2w^2}(\frac{1}{3}-\frac{2}{\pi^2})^{-1}$$

$$\therefore \quad a^2 = \frac{\pi\hbar}{2mw}(\frac{1}{3}-\frac{2}{\pi^2})^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{———} \quad (2)$$

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

$$\langle H\rangle_{\min} = E_{\min} = \frac{\pi^2\hbar^2}{8m}\cdot\frac{2mw}{\pi\hbar}(\frac{1}{3}-\frac{2}{\pi^2})^{\frac{1}{2}} +$$

$$+ mw^2\cdot\frac{\pi\hbar}{2mw}(\frac{1}{3}-\frac{2}{\pi^2})^{-\frac{1}{2}}\cdot(\frac{1}{3}-\frac{2}{\pi^2}) = \frac{1}{2}\hbar w(\frac{\pi^2-6}{3})^{\frac{1}{2}}$$

وهو المطلوب .

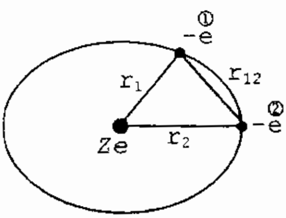
مثال (٦) : ذرة الهليوم بإستخدام طريقة التغاير

بإستخدام الدالة الموجية الإختبارية

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

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

الحل :



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

ولتطبيق طريقة التغاير لإيجاد طاقة الحالة الأرضية لتلك الذرة :

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

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

هاملتونيان النظام :

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

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

حيث طاقة الجهد في المسألة :

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

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

وبأعتبار الدالة الموجية الإختبارية

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

حيث ψ_1 , ψ_2 هما الدوال الموجية لذرة الهيدروجين في الحالة الأرضية :

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

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

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

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

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

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

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

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

$$= \int \psi_1^* \psi_2^* \left[\left(\frac{Z'e^2}{r_1} - \frac{Z'^2 e^2}{2a_0} \right) + \left(\frac{Z'e^2}{r_2} - \frac{Z'^2 e^2}{2a_0} \right) \right.$$

$$\left. - Ze^3 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_1 \psi_2 \, d^3 r_1 \, d^3 r_2$$

$$= - \frac{2Z'^2 e^2}{2a_0} + e^2 (Z' - Z) \int \psi_1^* \psi_2^* \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi_1 \psi_2 \, d^3 r_1 \, d^3 r_2$$

$$+ e^2 \int \psi_1^* \psi_2^* \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_1 \psi_2 \, d^3 r_1 \, d^3 r_2$$

$$= - \frac{Z'^2 e^2}{a_0} + e^2 (Z' - Z) \, I_1 + e^2 I_2 \qquad \text{(I)}$$

حيث :

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

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

وحيث

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

ولحساب I_1 , I_2 :

$$I_1 = I_1' + I_2' = 2 I_1'$$

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

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

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

$$\cdot\frac{1}{r_1}\cdot r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2\, dr_1\, dr_2\, d\theta_1\, d\theta_2 d\phi_1\, d\phi_2$$

$$=16\pi^2\cdot\left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \int_0^\infty\int_0^\infty e^{-\frac{2Z'(r_1+r_2)}{a_0}}\cdot r_1 r_2^2\, dr_1\, dr_2$$

$$=16\pi^2\cdot\left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \left[\int_0^\infty e^{-\frac{2Z'r_1}{a_0}} r_1\, dr_1\right]\left[\int_0^\infty e^{-\frac{2Z'r_2}{a_0}} r_2^2\, dr_2\right]$$

$$=16\pi^2\cdot\left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3}\right)^2\left[\frac{1}{(\frac{2Z'}{a_0})^2}\right]\left[\frac{2!}{(\frac{2Z'}{a_0})^3}\right]$$

$$=16\,\frac{Z'^6}{a_0^6}\left[\frac{2a_0^5}{32Z'^5}\right]=\frac{Z'}{a_0}$$

حيث أستخدمنا التكامل القياسي :

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

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

<u>ولحساب I_2</u> :

$$I_2'=\int \psi_1^*\psi_2^*\frac{1}{r_{12}}\psi_1\psi_2\, d^3r_1\, d^3r_2$$

$$=\left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3}\right)^2\int e^{-\frac{Z'(r_1+r_2)}{a_0}}\left(\frac{1}{r_{12}}\right) e^{-\frac{Z'(r_1+r_2)}{a_0}} d^3 r_1\, d^3 r_2$$

$$= \frac{Z'^6}{\pi a_0^6} \int e^{-\frac{2Z'(r_1+r_2)}{a_0}}$$

$$\cdot \frac{1}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \, dr_1 \, dr_2 \, d\theta_1 \, d\theta_2 d\phi_1 \, d\phi_2$$

بوضع :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

بالتعويض من (2) ، (1) في (I) :

$$\langle H\rangle = -\frac{Z'^2 e^2}{a_0} + e^2(Z'-Z)\cdot(\frac{2Z'}{a_0}) + e^2\cdot(\frac{5}{8}\frac{Z'}{a_0})$$

$$= -\frac{Z'^2 e^2}{a_0} + \frac{2e^2 Z'^2}{a_0} - \frac{2e^2 ZZ'}{a_0} + \frac{5}{8}\frac{e^2 Z'}{a_0}$$

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

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

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

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

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

وبوضع $Z = 2$ فإن :

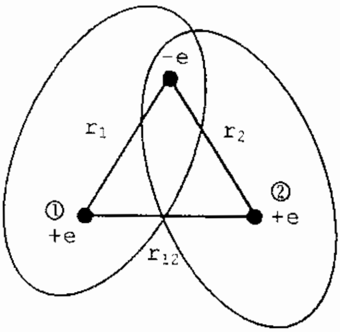
$$Z' = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}$$

وهذا يؤدي إلى : $\longleftarrow$ $E = \langle H\rangle_{\min} = -2.85 \; e^2/a_0$

وبمقارنة هذه القيمة مع القيمة المعملية $E_0 = -2.90 \; e^2/a_0$ نجد أن تلك النتيجة تقترب من القيمة المعملية ، وهي أحسن من النتيجة التي حصلنا عليها بإستخدام طريقة الإضطراب .

وبذلك نرى أن الدالة الموجية لذرة الهيدروجين تعطي أحسن قيمة للطاقة عندما $Z' = \frac{27}{16}$ عنها عندما $Z' = 2$.

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



يتكون أيون جزئ الهيدروجين (H_2^+) من نواتي هيدروجين (كل ذو شحنة +e) وإلكترون (ذو شحنة -e) . طبق طريقة التغاير الخطية ، وذلك بإستخدام دالة إختبارية صورتها : $\phi = c_1 u_1 + c_2 u_2$

حيث :

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

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

الحل :

هاملتونيان النظام :

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

حيث ∇^2 تشير إلى إحداثيات الإلكترون بالنسبة إلى مركز الكتلة بإعتبار أن النواتين قريبتين من بعضهما بصورة كبيرة .

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

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

حيث :

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

مثلاً و $\Delta_{12} = \int u_1^* u_2 \, d\tau = \int u_2^* u_1 \, d\tau = \Delta_{21} = \int u_1 u_2 \, d\tau = \Delta$

وذلك حيث أن u_1, u_2 دوال حقيقية .

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

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

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

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

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

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

المعادلة (1) تصبح :

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

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

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

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

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

وبكتابة $E_- = \dfrac{H_{11} - H_{12}}{1 - \Delta}$, $E_+ = \dfrac{H_{11} + H_{12}}{1 + \Delta}$

نجد أن :

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

الدالة التغايرية في حالتنا هي :

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

المعاملات c_1 , c_2 تعطي من المعادلة :

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

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

وبأخذ $E = E_+$:

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

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

وتصبح الدالة الموجية المناظرة :

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

ولإيجاد الثابت c_+ :

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

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

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

وبالمثل : بأخذ $E = E_-$:

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

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

وتصبح الدالة المناظرة :

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

ولإيجاد الثابت c_- :

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

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

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

وهي دالة غير متماثلة في إحداثيات الإلكترون بالنسبة للنواتين .

والآن : لحساب التكامل $\mathbf{H_{11}}$:

لدينا العلاقة :

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

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

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

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

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

حيث :

$$J=\int u_1^*\left(\frac{1}{r_2}\right)u_1\,d\tau=\frac{1}{\pi a_0^3}\int e^{-\frac{2r_1}{a_0}}\left(\frac{1}{r_2}\right)d\tau$$

وهذا التكامل يمكن إيجاده ، والنتيجة هي :

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

حيث $\rho=\dfrac{r_{12}}{a_0}$

$$\therefore H_{11}=-\frac{e^2}{2a_0}-\frac{e^2}{a_0}\left[\frac{1}{\rho}-e^{-2\rho}\left(1+\frac{1}{\rho}\right)\right]+\frac{e^2}{a_0\rho}\quad\Bigg|\quad r_{12}=\rho a_0$$

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

$$=\frac{e^2}{a_0}\left[-\frac{1}{2}+\left(1+\frac{1}{\rho}\right)e^{-2\rho}\right]=H_{22}$$

<u>والآن : لحساب التكامل H_{12}</u> :

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

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

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

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

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

حيث :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<u>**تجميع النتائج**</u> :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

أيضاً :

$$\boxed{\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \Delta)}} \ (u_1 \pm u_2)} \qquad \text{\_\_\_\_\_\_(II)}$$

الدالة المتماثلة ϕ_+ تناظر التجاذب ، مع تكوين الأيون الجزئي الثابت .

الدالة غير المتماثلة ϕ_- تناظر التنافر عند كل المسافات .

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

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

ملحوظة :

لإيجاد التكاملات Δ , J , K تستخدم الإحداثيات الناقصة (Elliptic Coordinates) [μ,ν,ϕ] .

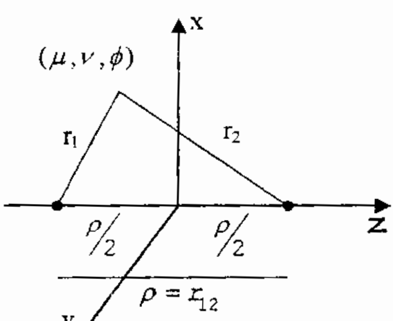
حيث :

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

وحيث :

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

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



وعنصر الحجم في هذه الإحداثيات هو :

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

وكأمثلة على إيجاد التكاملات السابقة :

(١) إيجاد التكامل Δ :

بأخذ $a_0 = 1$ فإن :

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

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

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

$$= \frac{1}{\pi}\frac{\rho^3}{8}(2\pi)\left[\int_{+1}^{\infty}\mu^2 e^{-\mu\rho}\, d\mu\int_{-1}^{+1} d\nu - \int_{+1}^{\infty} e^{-\mu\rho}\, d\mu\int_{-1}^{+2}\nu^2\, d\nu\right]$$

$$= \frac{\rho^3}{4}\left[\frac{2e^{-\rho}}{\rho^3}\left(1+\rho+\frac{\rho^2}{2}\right)(2) - \frac{e^{-\rho}}{\rho}\left(\frac{2}{3}\right)\right]$$

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

وهنا أستخدمنا التكامل القياسي :

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

(٢) بالنسبة للتكامل J :

بأخذ $a_0 = 1$ فإن :

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

وبإعتبار :

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

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

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

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

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

وهكذا ....